

# 核融合炉液体ブランケット用耐食性水素センサに関する研究

大島 智子

博士 (工学)

総合研究大学院大学

物理科学研究科

核融合科学専攻

平成22年度

(2010)

# 目次

## 第1章 序論

1.1	研究背景	1
1.1.1	核融合炉ブランケットシステムにおけるトリチウム増殖と回収	1
1.1.2	液体ブランケットのデザイン例	4
1.1.3	液体ブランケットにおける熔融塩および液体金属の応用	6
1.1.4	液体ブランケットにおける水素モニタリング	10
1.2	プロトン導電性セラミックスを用いたセンサ	13
1.2.1	固体電解質セラミックス	13
1.2.2	プロトン導電性セラミックスの応用例	14
1.2.3	プロトン導電の発現機構	15
1.3	電極材料	19
1.4	核融合分野への適用の意義と課題	19
1.5	本研究の目的	21
	参考文献	22

## 第2章 Pd 緻密膜作製条件の探索

2.1	緒言	28
2.2	電極材料の選定	28
2.3	実験	31
2.3.1	試料作製	31
2.3.1.1	プロトン導電体の作製	31
2.3.1.2	緻密膜の作製	32
2.3.2	電極部の観察	36
2.4	2章まとめ	38
	参考文献	40

## 第3章 Pd 緻密膜を電極として取り付けした水素センサの発現機構の研究

3.1	プロトン導電体を用いた水素センサの測定原理	41
3.2	Pd 緻密膜における電極モデルの検討	43
3.3	実験	46
3.3.1	センサプローブの組み立て	46

3.3.2	試験装置および試験方法	4 7
3.3	結果	4 9
3.4	電極モデルの考察	5 3
3.5	3 章まとめ	5 7
	参考文献	5 8
<b>第 4 章</b>	<b>Pd 緻密膜電極を用いた水素センサの Flinak 中での測定</b>	
4.1	緒言	5 9
4.2	Pd 緻密膜の Flinak に対する耐食性の評価	5 9
4.2.1	耐食試験	5 9
4.2.2	SEM 観察結果および ICP 質量分析結果	6 1
4.3	水素センサの Flinak への浸漬実験	6 5
4.3.1	センサプローブの組み立て	6 6
4.3.2	試験装置および試験方法	6 9
4.4	圧力差に起因する測定誤差の検討	7 2
4.5	結果と考察	7 4
4.6	4 章まとめ	7 8
	参考文献	7 9
<b>第5章</b>	<b>核融合炉への利用に関する考察</b>	
5.1	緒言	8 0
5.2	水素同位体の測定	8 0
5.3	核融合炉実機での使用に関する考察	8 2
5.4	センサの一層の高度化に向けての課題	8 3
5.5	5 章まとめ	8 3
	参考文献	8 4
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	8 5
<b>謝辞</b>		8 7

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 核融合炉ブランケットシステムにおけるトリチウム増殖と回収

核融合炉炉心の周囲に設置するブランケットには、核融合反応で発生する中性子の運動エネルギーを熱エネルギーに変換し、それを取り出して発電システムにつなげるエネルギー変換機能、核融合反応で発生した中性子を利用してトリチウムを生成・回収するトリチウム増殖機能、周辺機器を中性子などの照射から保護し、放射線損傷を低減する遮蔽機能、の 3 つの機能が要求される[1-1].

ブランケットはトリチウム増殖材、中性子増倍材、冷却材、構造材で構成される。トリチウム増殖材にはリチウムを含むセラミックからなる固体増殖材方式と、熔融リチウム、熔融鉛リチウム、または熔融塩を用いる液体増殖材方式が検討されている[1-2]。固体増殖材を用いたブランケットと液体増殖材を用いたブランケットの構造の模式図を図 1-1 に示す。固体増殖材方式はリチウム酸化物および中性子倍増ベリリウムを充填したブロックと、発生したトリチウムの回収のためのヘリウムガス流路や冷却のための水またはヘリウムガスの冷却チャンネルで構成される。固体増殖ブランケットは比較的データベースが豊富なことから、日本では開発の主流となっている[1-3]。しかし、中性子照射による固体増殖材等の損傷、燃焼による定期交換の必要性、熱回収とトリチウム回収を別ループにすることによる複雑性などが課題となっている。液体増殖材方式(ここでは増殖材が冷却材を兼ねる自己冷却方式を検討する)では、増殖材である熔融金属、熔融塩をブランケット系内に循環させるもので、熔融体を循環させることで冷却材の機能を兼ねることができるため、固体増殖材方式よりも構造が簡素化でき

る。またこの方式は、増殖材の成分を連続調整することにより、系内の不純物制御を連続的に行なえるだけでなく、トリチウムの長期連続増殖・回収が可能である。しかし、構造材との共存性などが課題となっている。液体増殖材ブランケットには、自己冷却の他に、冷却をヘリウム等別の流体で行なう方式、液体増殖材とヘリウムの両方が冷却材として機能する方式(二重冷却方式)も提案されている[1-4]。中性子増倍材とはブランケット内でトリチウム生成反応や構造材に吸収されて減少した中性子の数を増やす材料のことで、金属ベリリウム、ベリリウム合金、鉛などが用いられる。ただし、ブランケットのタイプによっては使う必要がない場合もある。これらブランケットの強度を保つ構造材としては低放射化フェライト鋼(RAFM)[1-5]やバナジウム合金[1-6]、SiC 複合材料[1-7]などが候補として挙げられている。

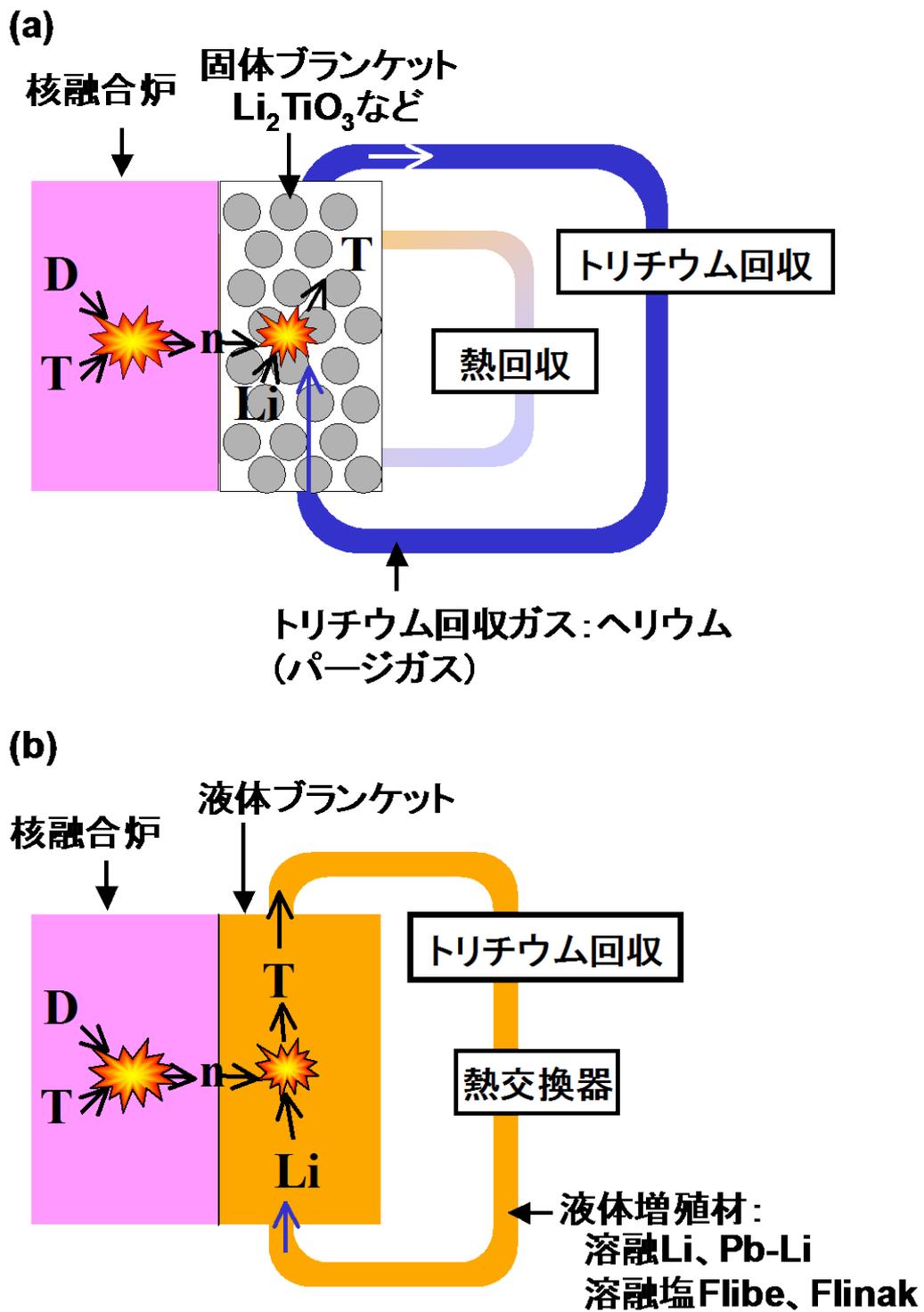


図 1-1 核融合炉トリチウム増殖ブランケットシステムの概要  
 (a)固体増殖材ブランケット, (b)液体増殖材ブランケット(自己冷却)

### 1.1.2 液体ブランケットのデザイン例

各国で様々な固体増殖および液体増殖ブランケットが検討されており、その中でいくつかは、ITERでの機能試験(TBM:Test Blanket Module)として提案されている[1-8]. このうち液体増殖ブランケットの提案をまとめて表 1-1 に示す. 液体ブランケットの設計案は、日本のほか、アメリカ、ヨーロッパ、ロシア、中国、韓国が提案している.

日本では、核融合科学研究所のFFHR(Force Free Helical Reactor) 設計において溶融塩 Flibe を第一候補、溶融リチウムを参照候補として自己冷却ブランケットを検討し、大学ではさらに Pb-Li を用いたブランケットも検討されている[1-9]. アメリカでは様々なブランケットが検討されてきたが、ITER-TBM としては、Pb-Li を使用した二重冷却方式 DCLL(Dual-coolant lead-lithium)方式を提案している[1-10]. ヨーロッパでは ITER の TBM に He を冷却材として使用し、トリチウム増殖材に Pb-Li を使用する HCLL(Helium-cooled lead-lithium)方式などを提案している[1-11]. ロシアでは、液体リチウムとV-4Cr-4Ti合金を用いた自己冷却ブランケットで、Beを増倍材として用いることを提案している[1-12]. 中国では ITER の TBM に Pb-Li をトリチウム増殖材、Heを冷却材とするとともに DCLL 型への変更も可能な DFLL(Dual functional lithium lead)方式を提案している[1-13]. 韓国は ITER の TBM に、He を冷却材、溶融 Li をトリチウム増殖材とする HCML(He cooled molten lithium)を提案している[1-14].

表 1-1 各国が検討している液体ブランケットのデザインの例[1-15,1-16,1-17,1-18]

Country	Blanket type	Structure materials	Breeder	Multiplier	Coolant
Japan	Self cooled	RAFM	Flibe	Be	Flibe
		V-4Cr-4Ti	Li	—	Li
US	DCLL	RAFM	Pb-17Li	Pb-17Li	Pb-17Li and He
	ARIES-RS	V-4Cr-4Ti	Li	—	Li
	ARIES-AT	SiC/SiC	Pb-17Li	Pb-17Li	Pb-17Li
EU	HCLL	RAFM	Pb-17Li	Pb-17Li	He
China	DFLL	CLAM	Pb-17Li	Pb-17Li	He or He and Pb-17Li
Korea	HCML	RAFM	Li	—	He
Russia	Li/Be/V	V-Cr-Ti	Li	Be	Li

### 1.1.3 液体ブランケットにおける熔融塩および液体金属の応用

液体ブランケットには熔融塩や液体金属が候補材料として挙げられている。熔融塩とは塩や酸化物のイオン結晶を加熱し熔融状態にしたもので、イオン導電性を有する材料である。代表的な材料の物性値を表 1-2, 1-3 に示す[1-19, 1-20, 1-21]。液体金属は熱伝導率が高く、熱回収が比較的容易である。一方、液体金属を磁場中に流すと、MHD 効果によって圧力損失が発生し、ポンプ動力不足や流量不均一などの問題が生じる。現在この問題の対処法として、配管内側を絶縁する被覆開発が進められている[1-22]。また、液体金属は一般に反応性が高く、水や空気との接触を避けるための厳しい管理が必要である。一方、熔融塩は液体金属と比較して熱伝導率が劣り、粘性が大きいため熱除去としての機能は劣る。しかし、MHD 効果や反応性という液体金属の問題は比較的小さい。

液体増殖材は、それぞれに構造材との両立性、トリチウムの保持、漏洩特性が異なり、それぞれに対して異なった防食対策、トリチウム漏洩対策及び回収技術の開発が必要である。熔融塩 Flibe, Flinak は、トリチウムの溶解度が低く、輸送における漏洩が大きな問題となる。一方回収は比較的楽で、液滴化することによる真空拡散回収や向流塔によるヘリウムガスへの回収が可能である[1-23]。Pb-Li も熔融塩ほどではないが溶解度は低い。これに対して液体リチウムはトリチウム溶解度が格段に高く、漏洩は大きな問題にならないが、逆に回収が課題となる。この課題は、液体リチウムターゲットからのトリチウム回収が必須課題である IFMIF(国際核融合材料照射施設)と共通課題であり、イットリウムによる回収などが検討されている[1-24]。ブランケットにおける増殖材中のトリチウム濃度は、増殖材の種類によって異なるが 0.1-10ppm 程度である。しかし、増殖材によって水素溶解度が大きく異なるために、水素分圧は大きな差が生じる。文献[1-9]によると、代表的な液体増殖材におけるトリチウム濃度とトリチウム分圧の関係は以下ようになる。

溶融塩Flibe, Flinak : 0.1ppm,  $10^4$  Pa

Li-Pb : 1ppm, 10 Pa

液体リチウム : 10ppm,  $10^{-6}$  Pa

このように、液体増殖材の選択によって対象とする異なるトリチウム分圧は極端に異なり、これらそれぞれの範囲で適用できる精度の良いモニタリングが必要である。

表 1-2 熔融塩の熱に関する物性値 [1-19,1-20]

At 900K	Flinak	Flibe	Flinabe
Content	LiF-NaF-KF 46.5-11.5-42 mol%	LiF-BeF <sub>2</sub> 66-34 mol%	LiF-NaF-BeF
Melting point [K]	727	731	<573
Density, d [kg/m <sup>3</sup> ]	2073	1951	2000
Viscosity, $\eta$ [mPa·s]	4.1	2.7	-
Kinematic viscosity, $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	2.0	1.38	-
Specific heat, Cp [kJ/kg·K]	1.88	2.38	-
Thermal conductivity, $\lambda$ [W/m·K]	1.2	1.0	-
Electrical resistivity, $\rho_e$ [ $\Omega$ /cm]	$7.09 \times 10^5$	$4.34 \times 10^5$	-

表 1-3 液体金属の熱に関する物性値[1-20,1-21]

	Pb-17Li	Li at 900K	Pb-Bi at 800K	Na at 900K	Al at 1000K
Melting point [K]	508	453.7	397	371	933.5
Density, $d$ [kg/m <sup>3</sup> ]	6450 at 625K	471	10087	802	2353
Viscosity, $\eta$ [mPa·s]	-	0.299	1.33	0.199	2.5
Kinematic viscosity, $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	0.11 at 800K	0.635	0.132	0.248	1.1
Specific heat, $C_p$ [kJ/kg·K]	0.188 at 800K	4.20	0.146	1.29	1.1
Thermal conductivity, $\lambda$ [W/m·K]	14.2 at 625K	57.1	14.9	61.2	109
Electrical resistivity, $\rho_e$ [ $\Omega$ /cm]	1.36 at 800K	37.9	-	34.2	20.6

#### 1.1.4 液体ブランケットにおける水素モニタリング

自己冷却ブランケットにおいて液体増殖材は、ブランケット内部においてはトリチウム増殖と核融合炉壁の冷却、ブランケット外部においてはトリチウムと熱を回収する機能を持たせることが可能で、固体増殖材システムよりも構造を簡素化できる利点を有する。また、回収したトリチウムは再び核融合反応の燃料となるため、液体増殖材中のトリチウム濃度のモニタリングが求められる。循環している融体中のトリチウム濃度のオンラインで測定ができると、トリチウムの増殖、輸送、回収、の効率化のための流量調整、成分調整、温度調整、漏洩検出などに有効に利用できると期待される。

表 1-4 は液体増殖材中の水素濃度を測定する方法とその原理、オンライン測定の可否をまとめたものである。ガスクロマトグラフィは測定試料を高温で気化し、移動カラム内で成分を分離し、熱伝導率を測定する方法である。注入したサンプルごとの測定になるため、断続的な測定となる。また、高温試料の測定に関しては不適切である。電離箱や比例計数管などを用いる放射線測定法は、放射線の電離作用を利用したものである。測定対象が気体であれば、オンライン測定は可能であるが、液体の場合は表面近傍のトリチウム濃度の測定に限定される。また、高温試料の測定に関しては不適切である。質量分析計は測定試料をイオン化、分離して質量数の違いを測定する方法である。測定対象が気体であれば、オンライン測定は可能であるが、液体の場合は気化する必要がある。また、高温試料の測定に関しては不適切である。金属膜透過法は、純鉄などの水素・水素同位体透過膜を透過したガスを四重極質量分析計で測定する方法である[1-25]。この測定方法は気体中、液体中ともにオンライン測定が可能であり、しかも高温試料の測定に適しているが、透過から測定までに時間がかかるため、測定結果の取得に時間差が生じる難点がある。

これらに対して、固体電解質法は、固体電解質セラミックスで仕切られた 2 つのエリアの水素分圧差で発生した起電力を測定する方法である。起電力の発現は高温下

で見られるものであり、高温下での使用に適した測定方法である。既に熔融アルミニウム、熔融銅中の水素量測定で利用されている方法[1-26, 1-27]で、この測定方法は気体中、液体中ともにオンライン測定が可能である。

本研究では、このように液体ブランケットに広く適用可能と見込まれる固体電解質センサの高度化研究を推し進めるものである。

表 1-4 液体増殖材中のトリチウム濃度測定方法

方法	原理	応用例	オンライン測定		高温下での適用性
			気体	液体	
ガスクロマトグラフィ	測定試料を高温で気化し、移動カラム内で成分を分離、熱伝導率を測定する	混合気体, 揮発性の高い液体の分離・分析	△ 間欠サンプリング	△ 間欠サンプリング	×
放射線測定法 (トリチウムに限られる) 電離箱 比例計数管など	放射線の電離作用を利用	トリチウムガスの連続測定 排出ガスの分析	○	× 液流表面 近傍の測定	×
質量分析計	測定試料をイオン化・分離し、質量数の違いを測定	昇温脱離分析	○	× 気化する必要あり	×
金属膜透過法[1-25]	純鉄等の水素・同位体透過壁を透過したガスを四重極質量分析計で測定する	トリチウム増殖材からのトリチウム回収 工業化されていない	△ 透過から測定までに時間がかかる	△ 透過から測定までに時間がかかる	○
固体電解質 セラミックス	セラミックスで仕切った2つのエリアの水素分圧差により発生する起電力を測定する	溶融アルミニウム[1-26], 溶融銅中の水素濃度測定[1-27]	○	○ 液体中に浸漬・測定が可能	○

## 1.2 プロトン導電性セラミックスを用いたセンサ

### 1.2.1 固体電解質セラミックス

固体でありながら電解質溶液や熔融塩のように、その中をイオンが容易に動くものがあり、それらの中にはイオンによる導電現象を示すものがある。このような物質を固体電解質と呼んでいる。食塩水のような液体電解質ではアニオンとカチオンの双方が導電に関与するのに対して、固体電解質ではその中を動くイオンの種類、すなわち導電イオン種は通常一種類に限られる。このため、固体電解質は銀イオン導電体、酸化物イオン( $O^{2-}$ )導電体などその導電イオン種で分類されることが多い[1-28]。プロトン導電体とは導電イオン種が水素イオン( $H^+$ )であるもので、 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ のような水を多く含む材質や $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}$ のようなペロブスカイト型酸化物が知られている。

固体電解質に関する研究は、1943年のWagnerによる安定化ジルコニアの伝導機構を解明したことに始まる[1-29]。1957年に高温における金属酸化物の自由エネルギーを測定するための電池材料として利用された。その後、1968年に幸塚らにより熔融銅中の酸素量を測定するための電池材料として研究され[1-30]、現在では安定化ジルコニアは熔融金属中、気相中などの高温雰囲気下での酸素量を測定するセンサとして利用されている。

1980年にTakahashi and Iwaharaによりペロブスカイト構造を持つ $SrZrO_3$ および $LaYO_3$ を母体とした酸化物で、高温においてプロトン伝導性が存在することが報告された[1-31]。この酸化物のプロトン伝導度は低く、実用的でないといみなされていた。翌1981年にIwaharaらにより $SrCeO_3$ を母体にした酸化物にもプロトン伝導性が存在することが報告された[1-32]。この酸化物のプロトン伝導度は高く、 $600^{\circ}C$ 以上の高温下

で安定的に作動するプロトン導電体が見出された。その後  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  を母体としたプロトン導電性酸化物が Iwahara らにより発見された [1-33]。Matsumoto らは水素と水素同位体の混合比率を変えることで起電力値が変化することを報告している [1-34]。

Kurita らは高い水素分圧下において市販の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  多結晶を用いて水素濃淡電池の起電力特性を調べた結果、還元雰囲気下で水素イオンが電荷担体として優勢であることを報告している [1-35]。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に含まれるごく微量の不純物がプロトン伝導に寄与していることが報告されている。

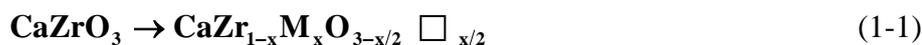
### 1.2.2 プロトン導電性セラミックスの応用例

$\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  を母体としたプロトン導電性酸化物のプロトン伝導度は  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と比較的高いもので実用化が期待された。その中で  $\text{CaZrO}_3$  に  $\text{In}_2\text{O}_3$  をドーブした  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$  は、導電率は他のプロトン伝導体よりも低いもののプロトン輸率が高く、安定した材質である。この酸化物を電解質として用いた溶融アルミニウム用の水素センサが 1992 年に実用化された [1-36]。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$  よりも高温雰囲気下でプロトン伝導性を有するため、溶融アルミニウムよりも高温の溶融銅用の水素センサに実用化されている [1-37]。

センサ以外の応用として、水素選択能を利用した水素ポンプが検討されている。核融合分野においては気相中の希薄なトリチウムを回収するために固体電解質を利用する方法が研究されている [1-38]。

### 1.2.3 プロトン導電の発現機構

上記ペロブスカイト型セラミックス( $ABO_3$ )はBサイトに4価のカチオンを有する。このサイトの一部を3価のカチオンと置換すると、酸化物イオン空孔を生じる。  $CaZrO_3$ の場合、Zrの一部をIn, Alなどで置換すると、化学量論的に式(1-1)および図 1-2 で示される酸化物イオン空孔を生じる。



M:  $In^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{3+}$  etc,  $\square$ : 酸化物イオン空孔

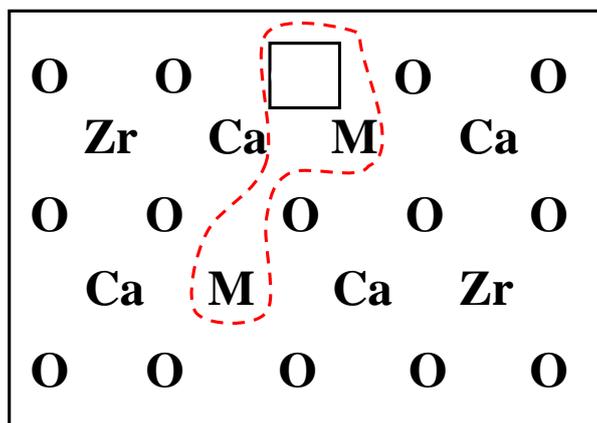


図 1-2 酸化物イオン空孔を持つペロブスカイト型酸化物セラミックスのモデル

この酸化物がプロトン導電性を発現するモデルについて考えられている平衡反応と平衡反応式を図 1-3~1-5 および式(1-2)~(1-5)に示す。平衡反応式中の $V_o$ は酸化物イオン空孔,  $O^{2-}$ は酸化物イオン,  $h^+$ はホール(正孔),  $H^+$ は酸化物中のプロトンである。結晶内に酸化物イオン空孔を有するプロトン導電性酸化物は、高温・高酸化雰囲気において式(1-2)に示すように酸素を固体内に取り込み、ホール(正孔)を生成し、P型の電子伝導性を示す。雰囲気中に水蒸気が導入されると、式(1-3)および式(1-4)

に従って固体電解質内にプロトン導電性が発現し、ホール導電性が低下する。さらに水素雰囲気では式(1-5)に従って固体電解質中にプロトンが生じ、ほぼ純粋なプロトン導電体となる。

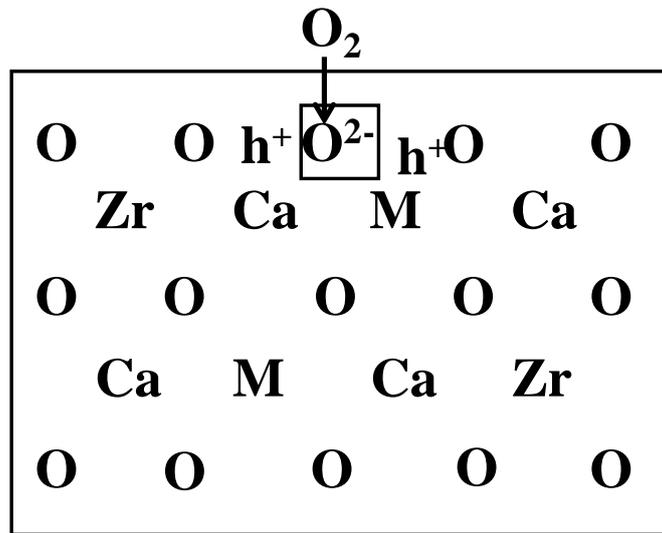


図 1-3 高酸化雰囲気での平衡モデル

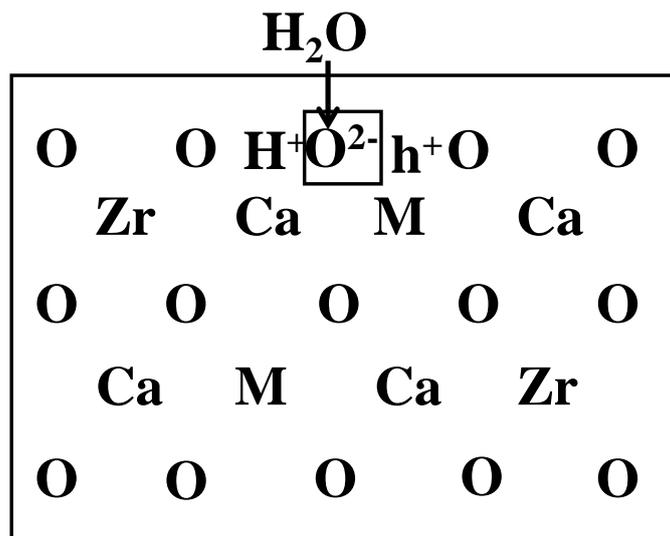


図 1-4 水蒸気雰囲気での平衡モデル

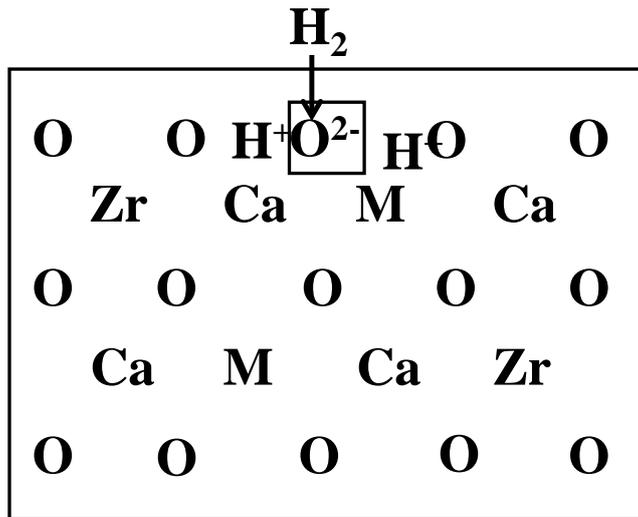


図 1-5 水素雰囲気での平衡モデル



結晶中のプロトンは図 1-6 に示すように酸化物イオンと弱い OH 結合を作って存在していると考えられている。このプロトンは格子振動に伴う回転性拡散により、その結合を切断しながら近接酸素と再び結合し、プロトンが酸化物イオン間をホッピングしているものと考えられている[1-39]。

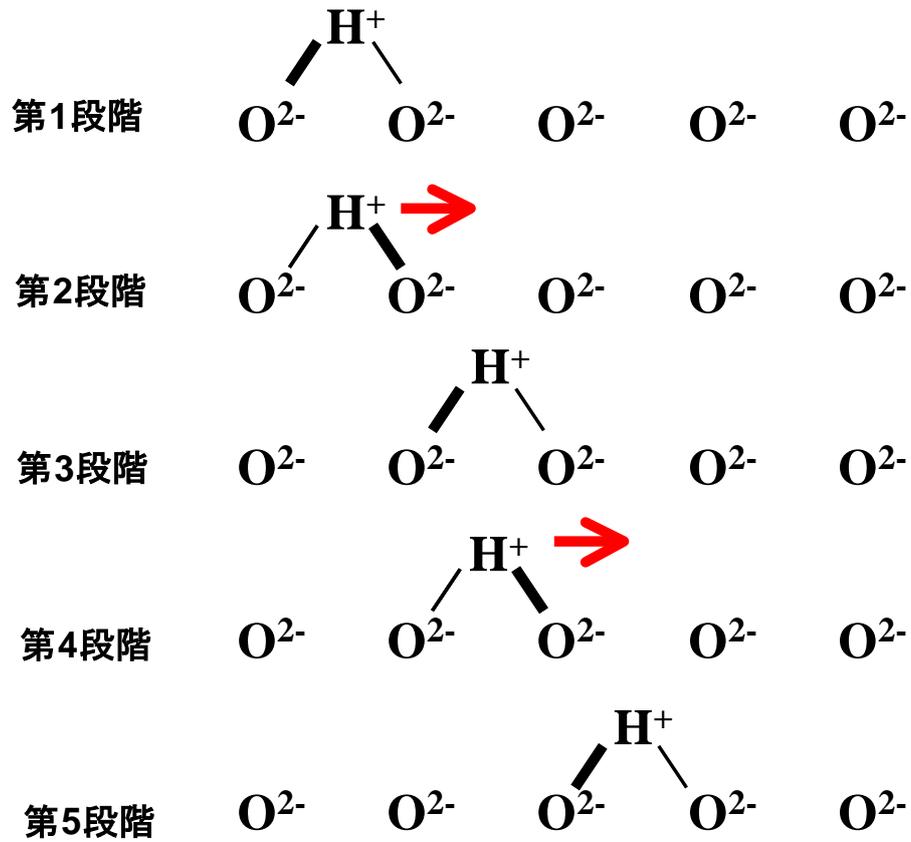


図 1-6 プロトン導電のモデル

### 1.3 電極材料

プロトン伝導性セラミックスの特性評価にはセラミックス表面に電極を取り付ける必要がある。電極材には一般に粒子が積み上がって多孔質の形状を持つ白金が使われる。この形態は図 1-7 に示すようなセラミック表面に電極と気相が共存する状態(三相界面)で電極反応が発生するためである。白金の他にパラジウムでも多孔質状態の電極でプロトン伝導が発現することが報告されている[1-40, 1-41].

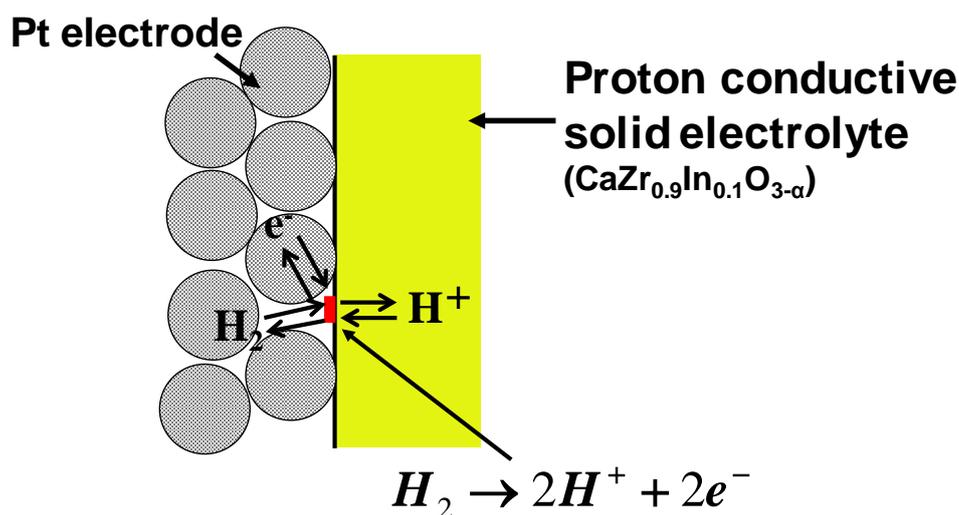


図 1-7 三相界面電極の構造

### 1.4 核融合分野への適用の意義と課題

プロトン伝導性セラミックスを用いたセンサは溶融体中の水素濃度をオンラインでモニタリングすることができるため、液体増殖材中の水素・水素同位体濃度測定への応用が期待できる。

これまで、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ を用いたセンサに関して、幅広い水素分圧での試験行われており[1-42, 1-43], それによると, 1.1.3 で示した各液体増殖材で想定されるトリチウム分圧( $10^{-6}\sim 10^4\text{Pa}$ )の範囲において測定が可能であることが示されている. 従って, 固体電解質を用いたセンサは, 広く液体増殖ブランケットに適用できるものと期待される.

固体電解質の表面には集電体として電極を取り付けている. これまで主に多孔質の白金(Pt)が電極として利用されてきた[1-44, 1-45]. Pt 電極は良好な集電体だが, 多孔質構造の電極を利用しており, 腐食雰囲気や還元雰囲気下では酸化物である固体電解質は直接その雰囲気にさらされてしまうため, 固体電解質の変質や構成元素の溶出が起きると考えられ, 固体電解質の十分な保護はできない.

センサの耐食性を向上させる方法として, 固体電解質そのものの耐食性を上げる方法が考えられる. 耐食性のある固体電解質の研究は, Suzukiらの報告があり[1-46],  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$  のInの代わりにScを $\text{CaZrO}_3$ に $\text{Sc}_2\text{O}_3$ をドープした $\text{CaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ を用いた水素センサの検討を行なった. この固体電解質は,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ が安定な酸化物であることから, 液体リチウムとの耐食性が格段に向上する. しかし, センサ特性を測ったところ, 高水素雰囲気におけるセンサ起電力が理論起電力から大きく外れる傾向が見られ, 水素センサの機能としては $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ に大きく劣ることが確認された.

一方, 固体電解質を保護するという観点からは, 固体電解質を電極として作用する緻密な金属膜で覆うことができれば, 雰囲気からの保護が可能になると期待されるが, このような電極構造の変更まで踏み込んだセンサの改良の研究は行われていない. また, このような構造での電極反応のメカニズムは調べられていない.

## 1.5 本研究の目的

本研究の目的は、液体増殖ブランケット材料中の水素濃度をオンラインで測定するセンサを開発することである。この目的を達成するために以下の項目について研究を行なう。

1. 腐食性の強い液体増殖材から固体電解質セラミックスを保護し、かつ電極となる材質でセラミックス表面をコーティングする方法を確立する
2. 開発した耐食性センサの気相中でのセンシング特性を検証する
3. 液体増殖材料中の水素測定への適用の可能性を明らかにする

以上の結果、および考察に基づき、固体電解質セラミックス水素センサの核融合炉液体ブランケットへの適用可能性について考察する。

## 参考文献

- [1-1] 秋場真人, 實川資朗, 室賀健夫, “ITER と発電実証・商業炉への展望” *Journal of Plasma and Fusion Research*, **79** (2003) 672-677
- [1-2] M.A. Fütter, H. Albrecht, P. Giroux, M. Glugla, H. Kawamura, O.K. Kveton, D.K. Murdoch, D.K. Sze, “Tritium technology for blankets of fusion power plants” *Fusion Engineering and Design* **49-50** (2000) 735-743
- [1-3] M. Akiba, M. Enoeda, D. Tsuru, H. Tanigawa, T. Hirose, K. Mohri, Y. Seki, K. Ezato, S. Suzuki, H. Nishi, S. Mori, “Development of water-cooled solid breeder test blanket module in JAEA” *Fusion Engineering and Design* **84** (2009) 329-332
- [1-4] C.P.C. Wong, J.-F. Salavy, Y. Kim, I. Kirillov, E.R. Kumar, N.B. Morley, S. Tanaka, Y.C. Wu, “Overview of liquid metal TBM concepts and programs” *Fusion Engineering and Design* **83** (2008) 850-857
- [1-5] N. Baluc, D.S. Gelles, S. Jitsukawa, A. Kimura, R.L. Klueh, G.R. Odette, B. van der Schaaf, J. Yu, “Status of reduced activation ferritic/martensitic steel development” *Journal of Nuclear Materials* **367-370** (2007) 33-41
- [1-6] T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov, K. Fukumoto, D.T. Hoelzer, R.J. Kurtz, T. Nagasaka, B.A. Pint, M. Satou, A. Suzuki, H. Watanabe, “Review of advances in development of vanadium alloys and MHD insulator coatings” *Journal of Nuclear Materials* **367-370** (2007) 780-787
- [1-7] T. Nozawa, T. Hinoki, A. Hasegawa, A. Kohyama, Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr., J.B.J. Hegeman, “Recent advances and issues in development of silicon carbide composites for fusion applications”, *Journal of Nuclear Materials* **386-388** (2009) 622-627

- [1-8] M. Enoeda, M. Akiba, S. Tanaka, A. Shimizu, A. Hasegawa, S. Konishi, A. Kimura, A. Kohyama, A. Sagara, T. Muroga, “Overview of design and R&D of test blankets in Japan” *Fusion Engineering and Design* **81** (2006) 415-424
- [1-9] S. Fukada, Y. Edao, S. Yamaguti, T. Norimatsu, “Tritium recovery system for Li-Pb loop of inertial fusion reactor” *Fusion Engineering and Design* **83** (2008) 747-751
- [1-10] C.P.C. Wong, S. Malang, M. Sawan, M. Dagher, S. Smolentsev, B. Merrill, M. Youssef, S. Reyes, D.K. Sze, N.B. Morley, S. Sharafat, P. Calderoni, G. Sviatoslavsky, R. Kurtz, P. Fogarty, S. Zinkle, M. Abdou, “An overview of dual coolant Pb-17Li breeder first wall and blanket concept development for the US ITER-TBM design” *Fusion Engineering and Design* **81** (2006) 461-467
- [1-11] J.-F. Salavya, G. Aiello, O. David, F. Gabriela, L. Giancarli, C. Girarda, N. Jonquères, G. Laffont, S. Madeleine, Y. Poitevin, G. Rampal, I. Ricipito, K. Splichal, “The HCLL Test Blanket Module system : Present reference design, system integration in ITER and R&D needs” *Fusion Engineering and Design* **83** (2008) 1157-1162
- [1-12] I.R. Kirillov, RF DEMO team, “Lithium cooled blanket of RF DEMO reactor” *Fusion Engineering and Design* **49-50** (2000) 457-465
- [1-13] M. Zhang, Y. Wu, Q. Huang, X. He, C. Li, FDS team, “Design of auxiliary system for the dual functional lithium-lead test blanket module in ITER” *Fusion Engineering and Design* **81** (2006) 671-675
- [1-14] B.G. Hong, D.W. Lee, S.J. Wang, Y. Kim, W.K. In, K.H. Yoon, “Basic concepts of DEMO and a design of a helium-cooled molten lithium blanket for a testing in ITER” *Fusion Engineering and Design* **82** (2007) 2399-2405

- [1-15] H. Chen, Y. Wu, S. Konishi, and J. Hayward, “A high temperature blanket concept for hydrogen production” *Fusion Engineering and Design* **83** (2008) 903-911
- [1-16] I.R. Kirillov, I.V. Danilov, S.I. Sidorenkov, Yu.S. Strebkov, R.F. Mattas, Y. Gohar, T.Q. Hua, D.L. Smithet, “Liquid lithium self-cooled breeding blanket design for ITER” *Fusion Engineering and Design* **39-40** (1998) 669-674
- [1-17] Y. Song, Q. Huang, Y. Wang, M. Ni, “Analysis on tritium controlling of the dual-cooled lithium lead blanket for fusion power reactor FDS-II” *Fusion Engineering and Design* **84** (2009) 1779-1783
- [1-18] F. Najmabadi, The ARIES Team, “ Overview of ARIES-RS tokamak fusion power plant” *Fusion Engineering and Design* **41** (1998) 365-370
- [1-19] M. Übeyli, “Neutronic performance of new coolants in a fusion-fission (hybrid) reactor” *Fusion Engineering and Design* **70** (2004) 319-328
- [1-20] 伝熱工学資料 改訂第4版, 日本機械学会編 丸善 (1986) 323-324
- [1-21] H. Moriyama, S. Tanaka, D.K. Sze, J. Reimann, A. Terlain, “Tritium recovery from liquid metals” *Fusion Engineering and Design* **28** (1995) 226-239
- [1-22] T. Muroga, B.A. Pint, “Progress in the development of insulator coating for liquid lithium blankets” *Fusion Engineering and Design* **85** (2010) 1301-1306
- [1-23] S. Fukada, A. Morisaki, A. Sagara, T. Terai, “Control of tritium in FFHR-2 self-cooled blanket” *Fusion Engineering and Design* **81** (2006) 477-483
- [1-24] S. Fukada, Y. Maeda, M. Kinoshita, T. Muroga, “Verification to recover tritium in neutron-irradiated Li by Y plate” *Fusion Engineering and Design* **82** (2007) 2152-2157
- [1-25] J. Yagi, A. Suzuki, T. Terai, T. Muroga, and S. Tanaka, “In-situ observation of

- hydrogen hot trapping from molten lithium with yttrium” Fusion Engineering and Design **84** (2009) 1993-1996
- [1-26] T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, and H. Iwahara , “Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries” Solid State Ionics, **79** (1995) 333-337
- [1-27] N. Fukatsu, N. Kurita, K. Koide, T. Ohashi, “Hydrogen sensor for molten metals usable up to 1500K” Solid State Ionics, **113** (1998) 219-227
- [1-28] 岩原弘育 “固体電解質とその機能” 表面技術 **56** (2005) 486-490
- [1-29] C. Wagner, “Über den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernstsift” Naturwissenschaften, **31** (1943) 265-268
- [1-30] 幸塚善作, 鈴木康治, 大石敏雄, 森山徐一郎, “電気化学的測定法による溶銅中の酸素の定量について” 日本金属学会誌, **32** (1968) 1132-1137
- [1-31] T. Takahashi, H. Iwahara, “Solid –state ionics: Protonic conductivity in perovskite type oxide solid solutions” Revue de Chimie Minerale, **17** (1980) 243
- [1-32] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics, “Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production” **3-4** (1981) 359-363
- [1-33] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, “Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>” Journal of Electrochemical Society **135** (1988) 529-533
- [1-34] H. Matsumoto, H. Hayashi, T. Shimura, H. Iwahara, T. Yogo, “Electrochemical hydrogen isotope sensing via the high-temperature proton conductor CaZr<sub>0.90</sub>In<sub>0.10</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub> ” Solid State Ionics **161** (2003) 93-103
- [1-35] N. Kurita, N. Fukatsu, N. Miyamoto, M. Takada, J. Hara, M. Kato and T. Ohashi,

- “Hydrogen concentration cell using  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a solid electrolyte” *Solid State Ionics* **162-163** (2003) 135-145
- [1-36] 矢嶋保, 岩原弘育, 武津典彦, 大橋照男, 小出邦博, “プロトン導電性セラミックスを用いた熔融アルミニウム中の水素濃度測定” *軽金属* **42** (1992) 263-267
- [1-37] 片平幸司, 大島智子, 栗田典明, 武津典彦, “熔融銅用水素・酸素センサ “銅と銅合金 **44** (2005) 268-271
- [1-38] M. Tanaka, K. Katahira, Y. Asakura, T. Uda, H. Iwahara, I. Yamamoto, “Hydrogen Extraction Characteristics of Proton-conducting Ceramics under a Wet Air Atmosphere for a Tritium Stack Monitor” *Journal of Nuclear Science and Technology*, **41** (2004) 1013-1017
- [1-39] W. Münch, G. Seifertb, K.D. Kreuer, J. Maier, “A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO<sub>3</sub>” *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 647-652
- [1-40] G. Marnellos, A. Kyriakou, F. Florou, T. Angelidis, M. Stoukide, “Polarization studies in the Pd|SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>2.975</sub>|Pd proton conducting solid electrolyte cell” *Solid State Ionics*, **125** (1999) 279-284
- [1-41] S. Zisekas, G. Karagiannakis, M. Stoukides, “Electrode polarization at the Pd/proton conductor interface” *Solid State Ionics*, **176** (2005) 2929-2934
- [1-42] M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima, “Application of Proton Conductors to Hydrogen Monitoring for Liquid Metal and Molten Salt System” *Journal of Power and Energy Systems* **2** (2008) 590-597
- [1-43] M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima, “Sc-doped CaZrO<sub>3</sub> hydrogen sensor for liquid blanket system” *Fusion Engineering and Design* **83** (2008)

1277-1281

[1-44] H. Iwahara, H. Uchida, T. Esaka, "Fuel cell and steam electrolysis using high temperature solid proton conductor" *Progress in Batteries & Solar Cells* **4** (1982) 279-283

[1-45] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, "High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes" *Journal of Power Sources* **7** (1982) 293-301

[1-46] A. Suzuki, T. Muroga, T. Yoneoka, S. Tanaka, "Compatibility of compound oxides with liquid lithium for fusion reactor blanket application" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005) 690-693

## 第2章 Pd 緻密膜作製条件の探索

### 2.1 諸言

本章では、緻密保護電極の開発に向けた電極材料の選定、および緻密膜製作法の最適化を行なうことを目的とする。

### 2.2 電極材料の選定

緻密膜電極を作製するために、まず電極材料の選定を行った。適正な電極の条件としては、水素透過係数が高い材料であること、である。水素透過係数  $P$  は式(2-1)で求めることができる。

$$P = DS \quad (2-1)$$

$P$  は水素透過係数、 $D$  は水素拡散係数、 $S$  は水素溶解度である。水素拡散係数と水素溶解度の積がより大きい材質が適切であるため、各種金属の水素拡散係数と水素溶解度を比較した。図 2-1 は各種金属の水素拡散係数、図 2-2 は各種金属中への水素溶解度を示す[2-1]。図 2-2 より従来電極として使用されている Pt の水素溶解度は低く、水素透過係数は小さく見積られる。このため、水素透過係数が Pt よりも十分大きくなることを見込まれる金属を選択する必要がある。図 2-1、図 2-2 より水素透過係数が高い材質は Pd、V であることが分かる[2-2,2-3,2-4,2-5]。図 2-3 は Pd と V の酸化物形成自由エネルギーを示す。両者を比較すると、Pd は V よりも酸化されにくい金属で、酸化雰囲気を含む様々な環境でも使用できる可能性が見込まれる。

以上の結果から、本研究では、これまでの Pt 電極を緻密膜化することを試みるとともに、より優れた可能性を持つ材料として、水素透過係数が Pt より遥かに高く、かつ耐酸化性にも優れるパラジウム(Pd)による緻密膜作製を行った。

これまで多孔質構造の Pd 電極は Mamellos ら(1999), Zisekas ら(2005)の報告がある [2-6,2-7]が, 緻密な膜状の Pd の電極としての機能について報告はなされていない.

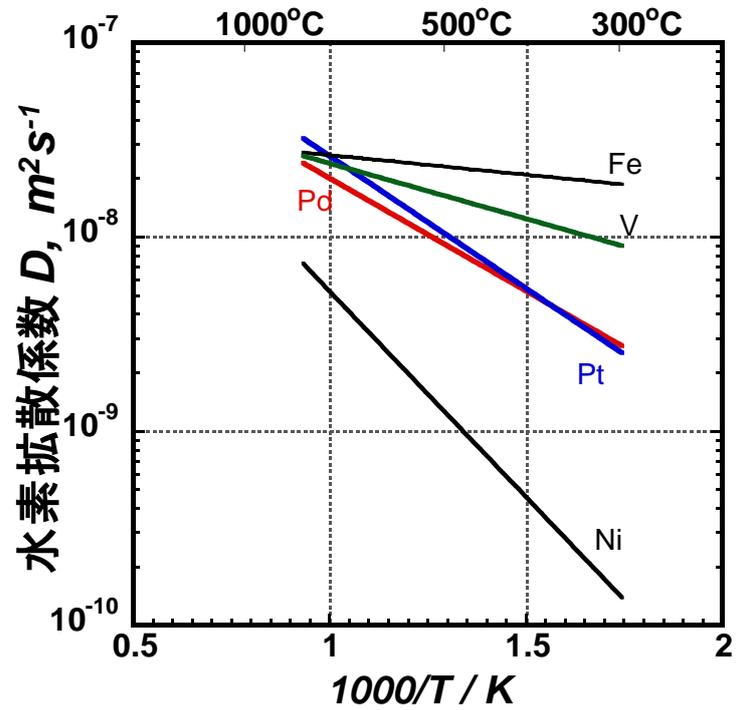


図 2-1 各種金属の水素拡散係数 [2-1]

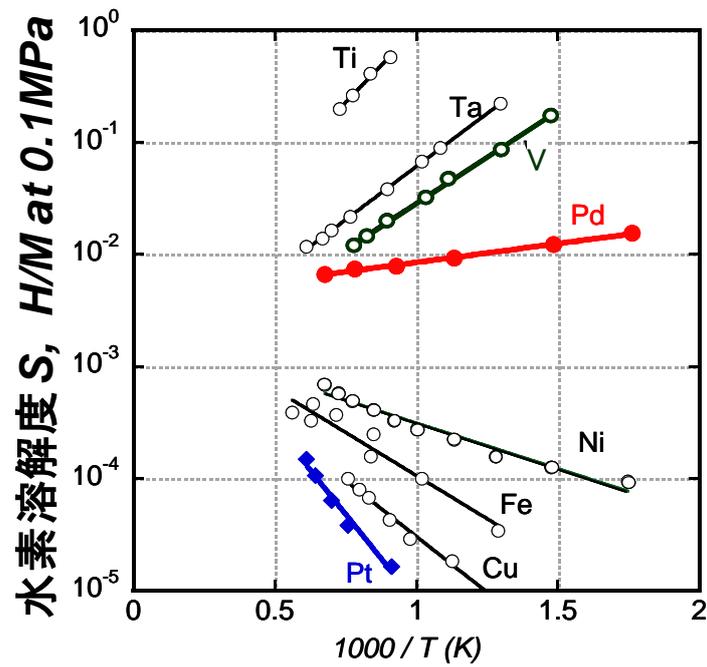


図 2-2 各種金属の水素溶解度 [2-1]

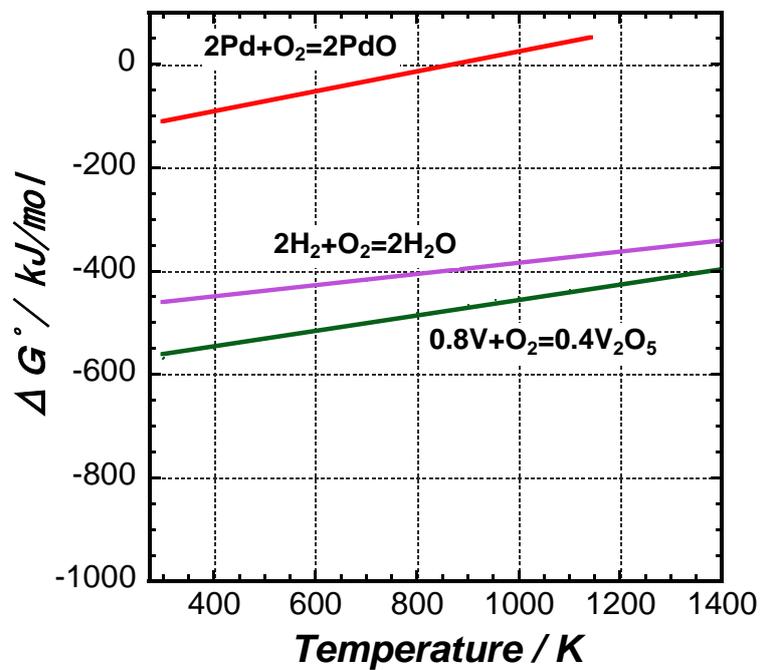


図 2-3 Pd と V の酸化物生成エネルギー

## 2.3 実験

### 2.3.1 試料作製

#### 2.3.1.1 プロトン導電体の作製

固体電解質の $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ は、以下の手順で成形用の原料を作製した。出発原料には炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ ; 和光純薬製), 酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ ; 東ソー製), 酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ ; レアメタリック製)を使用し, 所定のモル比になるように秤量した。秤量した原料は, ジルコニア玉石を入れた樹脂ポットにエチルアルコールと共に入れ, 一軸回転式のポットミルで 6 時間混合した。樹脂ポットから混合した原料を取り出し, 温風循環式の乾燥機に入れ,  $80^\circ\text{C}$ に保持しエチルアルコールを蒸発, 乾燥させた。乾燥後の混合原料は, アルミナ質の坩堝に入れ, カンタルスーパー炉で大気雰囲気にて  $1673\text{K}$ に昇温, 10 時間保持して固体電解質原料を作製した。得られた原料は, アルミナ質乳鉢で 1mm前後の粒径に粉碎した後, ジルコニア玉石を入れた樹脂ポットに同重量のアセトンと共に入れ, 一軸回転式のポットミルで 48時間粉碎し, 粒径  $1\mu\text{m}$ 前後の原料を得た。ポリビニルブチル系のバインダーを添加した後, スプレードライヤーを使用して球状に造粒した。造粒した原料をゴム型に入れ, 油圧プレスで  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ に加圧して成形した後, 旋盤を用いて一端閉塞の形状に加工した。加工品をカンタルスーパー炉に入れ, 大気雰囲気にて  $1873\text{K}$ に昇温, 5 時間保持して外径 3.8mm, 内径 2.5mm, 長さ 37mmの焼結体を得た。図 2-4 は試料作製に用いた設備で, (a)が油圧プレス, (b)がカンタルスーパー炉である。

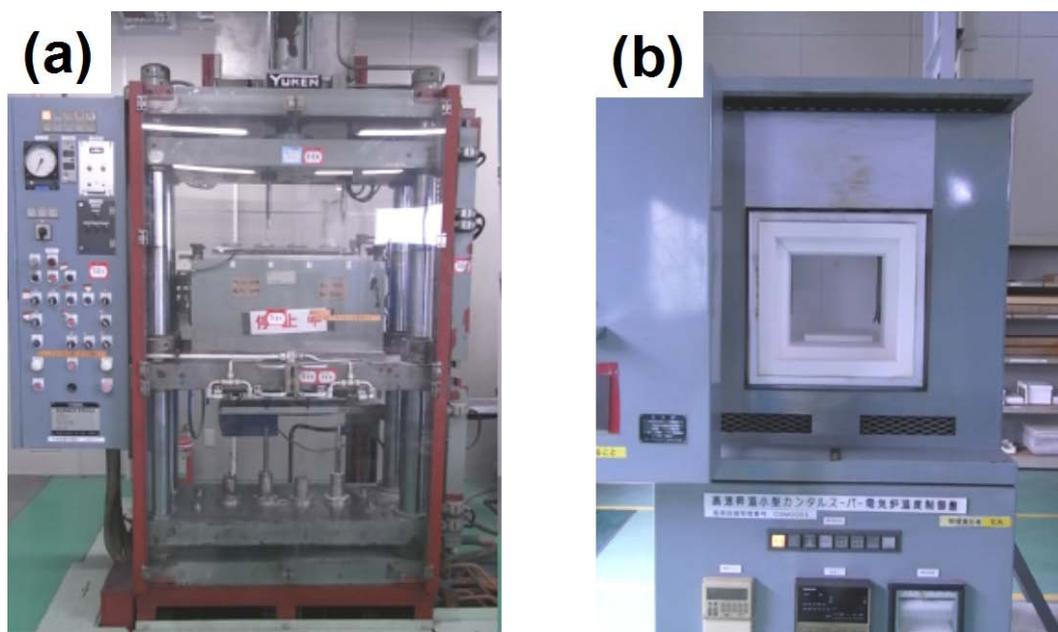


図 2-4 試料作製に使用した設備  
 (a) 油圧プレス, (b)カントルスーパー電気炉

### 2.3.1.2 緻密膜の作製

Pd 緻密膜を固体電解質表面に取り付ける方法は、従来の Pt 多孔質電極の取り付け方法を参考にし、ペースト塗布と無電解めっきを試みた。ペースト塗布と無電解めっきの手順を図 2-5 に示す。

#### ペーストを用いた緻密膜の作製

一端閉塞形状の固体電解質の表面に、n-酢酸ブチルで希釈したフリットレス(バインダーとなるガラス成分を含有しない)の Pd ペースト(大研化学製)を刷毛塗りし、室温で乾燥した後に電気炉に入れて大気雰囲気中で焼成した。焼成温度は Pt 電極の焼成温度と同じ 1273K と、固体電解質の焼成温度および Pd 融点よりも低い温度の 1673K の 2 条件とし、保持時間は 0.5 時間とした。焼成後の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観

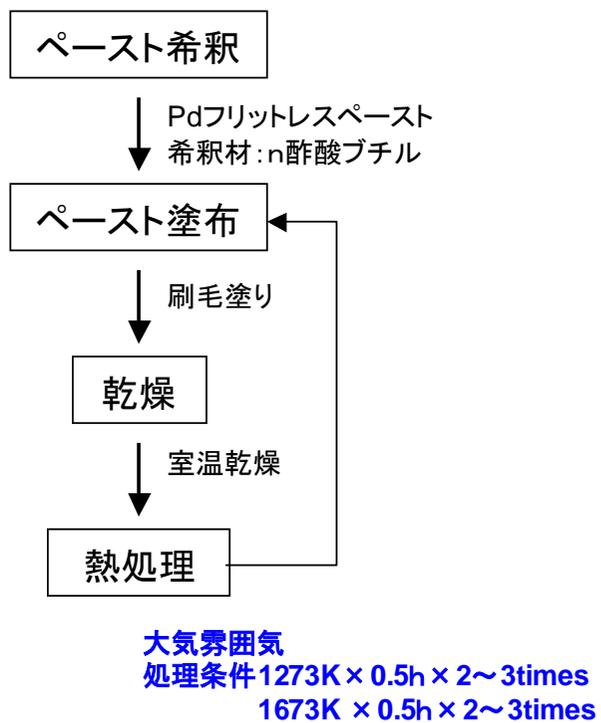
察し、全面が被覆されるまでペーストの塗布・焼成を繰り返した。

## 無電解めっきによる緻密膜の作製

ビーカーに一端閉塞形状の固体電解質とアセトンを入れ、超音波洗浄器に約 3 分かけて固体電解質表面に付着した油脂分を除去した。アセトンから取り出して乾燥させた後、蒸留水、エチルアルコールの順で固体電解質の洗浄を行った。室温で乾燥させた後、めっき助剤の触媒を固体電解質表面に塗布した。室温乾燥させた後、電気炉に入れ、大気雰囲気中で 773K に昇温、0.5 時間保持し熱処理を行った。その後蒸留水、エチルアルコールで洗浄し、室温乾燥した。アンモニア水、蒸留水、めっき基材を所定量混合し、めっき液を調合した。ガラス容器にめっき液と固体電解質を入れ、60°C に保温した温水中で約 20 分間加熱した。無電解めっきに使用した設備を図 2-6 に示す。その後ガラス容器ごと取り出し、固体電解質は蒸留水、エチルアルコールで洗浄した。室温で乾燥した後、大気雰囲気中でめっき後のアニール温度である 973K と 1673K で 0.5 時間保持し、熱処理を行った。

Pd ペースト塗布品と Pd 無電解めっき品の 1673K で熱処理を行なった外観の状態を図 2-7 に示す。Pd ペースト塗布品は、目視による塗布面に厚みのばらつきは見られなかった。一方、Pd 無電解めっき品は、めっき厚さに差が見られた。

## ペースト塗布の手順



## 無電解めっきの手順

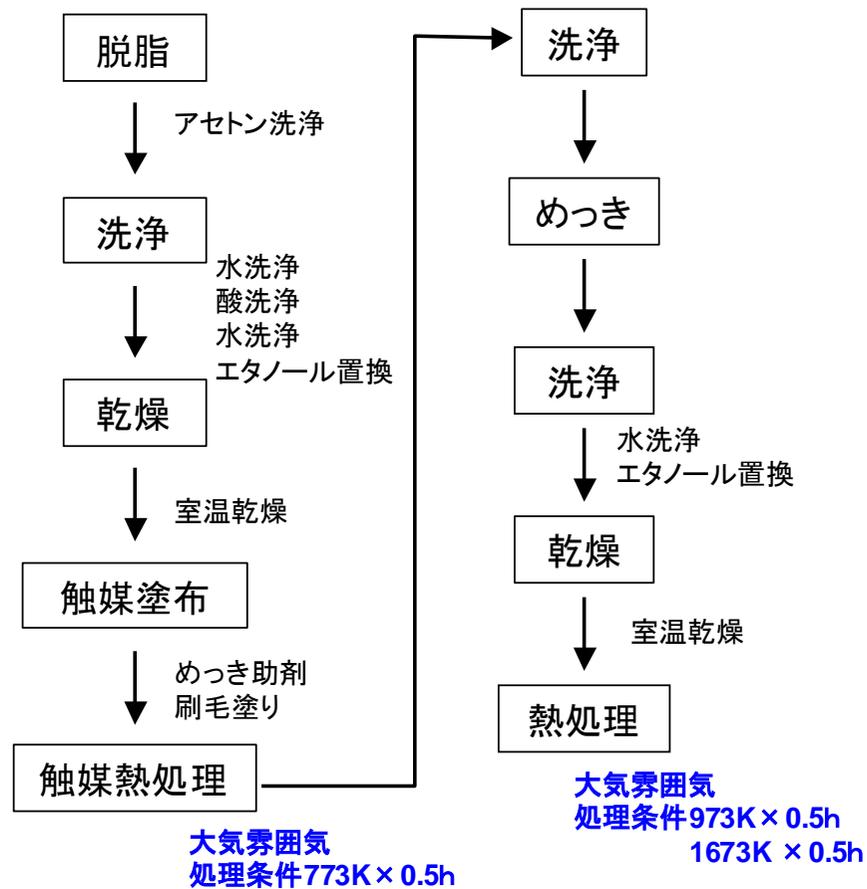


図 2-5 Pd ペースト塗布と無電解めっきの作業手順



図 2-6 無電解めっきの設備

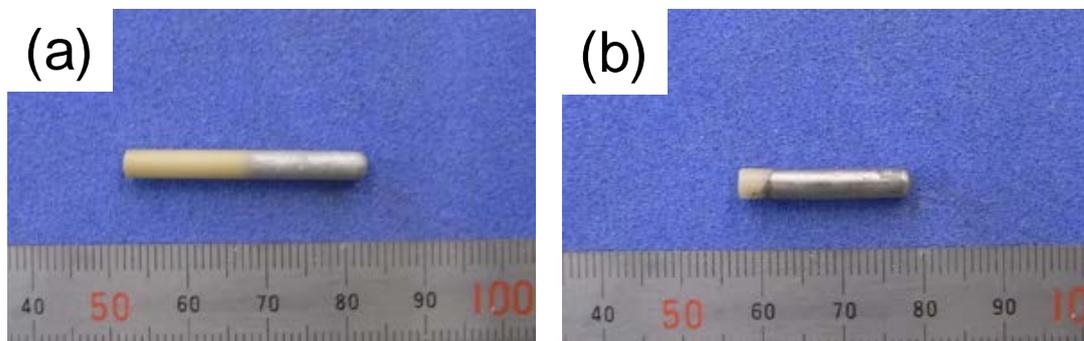


図 2-7 熱処理温度 1673K での表面状態

(a)Pd ペースト, (b)無電解めっき

### 2.3.2 電極部の観察

2.3.1 で作製した試料は, 日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-5600(SEM)を用いて表面及び断面の状態を観察した. 図 2-8 は電極表面の観察結果である. 1173K で熱処理を行った Pt 電極の表面では, 1~5 $\mu\text{m}$  の Pt 粒子が部分的に結合し, 径が 10 $\mu\text{m}$  以下の多数の孔が観察された. 1673K で熱処理を行った Pt 表面では, Pt 粒子が結合した部分も一部見られるが, 多孔質な部分が多く残っていた. Pd ペーストを塗布し, 1273K で熱処理をした表面は, 低温で熱処理をした Pt と同様に多孔質な状態が観察された. 1673K で熱処理を行った表面は孔のない緻密な状態が観察された. 無電解めっきをした後 973K で熱処理をした表面は Pd 粒子が観察された. 1673K で熱処理を行った表面はペースト塗布をした試料と同様の緻密な平面と, 亀裂がある部分が観察された.

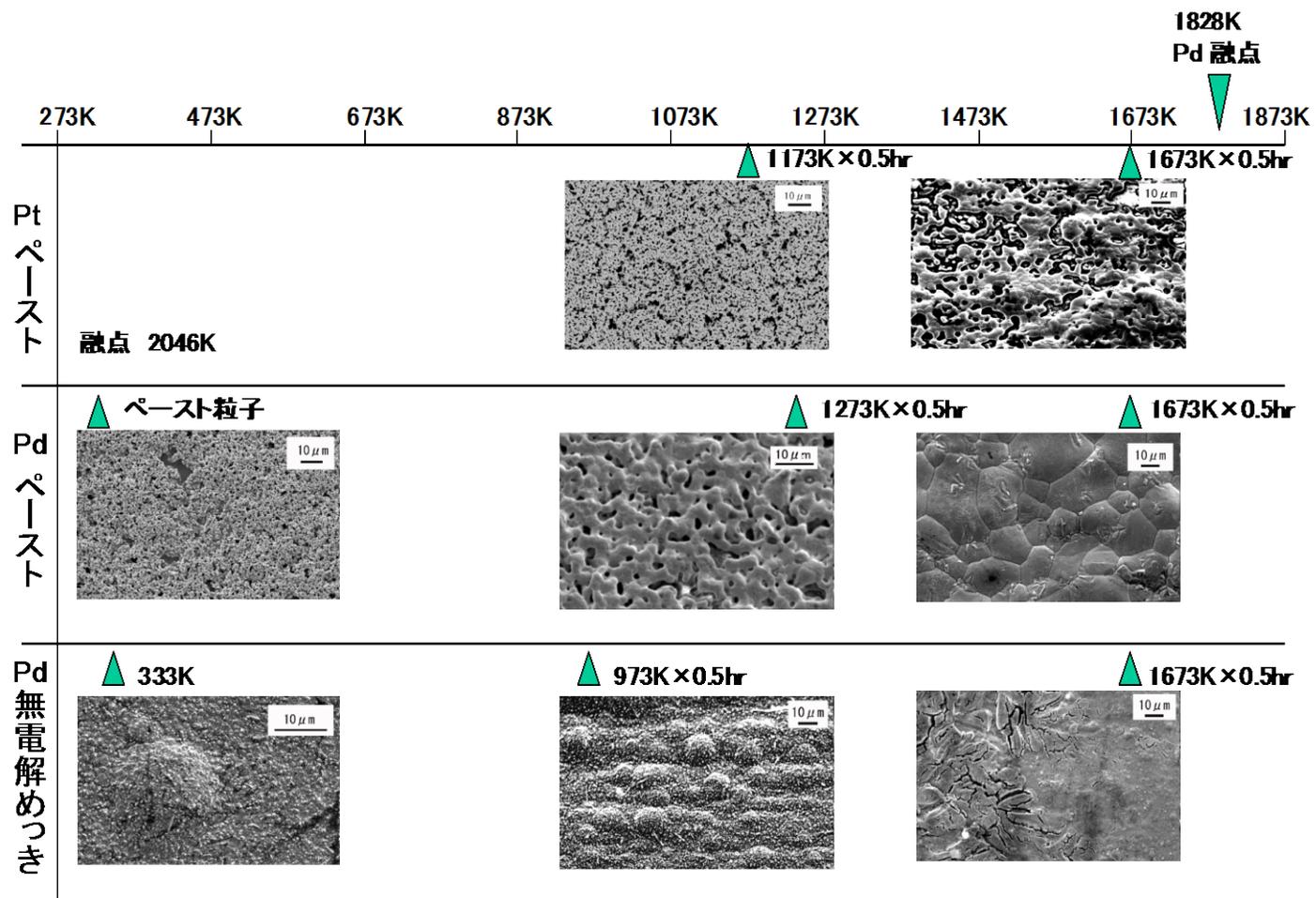


図 2-8 Pt, Pd ペースト, Pd 無電解めっきの表面観察結果

電極の厚み方向の構造を観察するために、断面観察を行なった。断面観察のための試料は、樹脂で固めた後、観察面が出るまで研削を行なった。観察面を出した後、ダイヤモンドペーストで研磨を行なった。SEM 観察時にはセラミック部分も観察できるように、観察面にカーボン蒸着を行なった。図 2-9 は電極断面の観察結果である。(A) は 1173K で熱処理をした Pt 電極断面、(B) は 1673K で熱処理をした Pd 電極断面である。Pt の断面はスポンジ状で、孔の多くは気相側と固体電解質側を貫通している状態である。一方 Pd の断面にはいくつかの孔が観察されたが、いずれも Pd 層内部で独立しており、貫通した孔は観察されなかった。固体電解質表面に微小な凹凸があり、Pd との界面に微小な空隙が観察された。

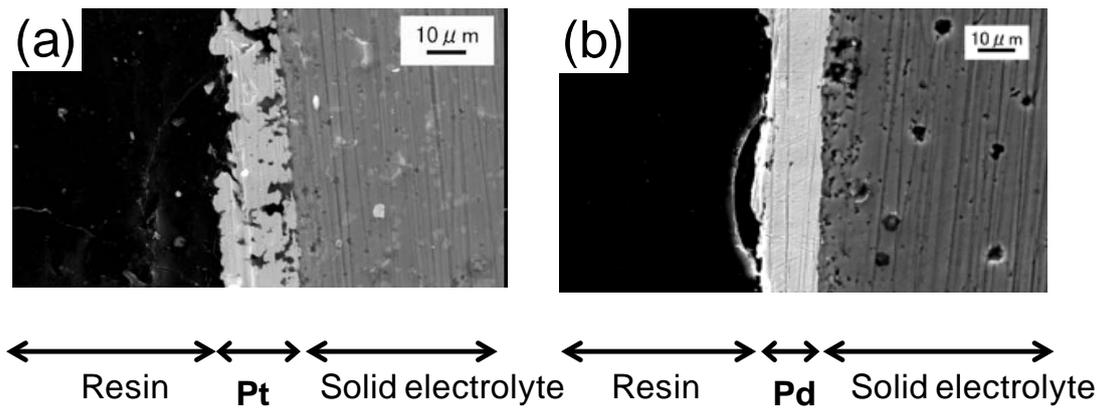


図 2-9 Pt, Pd 電極の SEM による断面観察 (a)Pt, (b)Pd

## 2.4 2 章まとめ

緻密膜電極として、これまで多孔質電極として使われていた Pt 電極の緻密化に取り組むとともに、より優れた可能性を持つ材料として、Pt より遥かに水素透過係数が大きく、耐酸化性に優れた Pd を固体電解質被覆材料に選定し、緻密膜作製を行った。固体電解質表面への塗布方法として、ペースト塗布と無電解めっきを行ない、それぞれ

れ熱処理を行ない比較した。その結果, Pd ペーストを塗布し 1673K で熱処理を行なったサンプルは, 孔のない緻密膜を形成していることが確認できた。一方 Pd 無電解めっきでは, 熱処理時の熱膨張・収縮により亀裂が発生し, 緻密膜の完全な被覆はできなかった。また, Pt に関してはペーストによる緻密膜製作を試みたが, 固体電解質を変質させない熱処理温度範囲では, 固体電解質に対する濡れ性が不十分で, 均一膜を形成できなかった。

以上の結果から Pd ペースト塗布による緻密膜を使用して研究を進めることとした。

## 参考文献

- [2-1] 深井有, 田中一英, 内田裕久, “水素と金属”第二版 内田老鶴圃, (2002)  
30,113
- [2-2] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey,  
K.L. Chuenry, R.L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic  
properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI  
units; J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 2, (1982)
- [2-3] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermodynamic Properties of Inorganic  
Substances Supplement, 1977; Verlag Stahleisen, Berlin
- [2-4] V.P. Glushkov, L.V. Gurvich, G.A. Bergman, I.V. Veitz, V.A. Medvedev, G.A.  
Khachkuruzov, V.A. Yungman, Thermodynamic Data for Individual Substances;  
High temperature Institute, State Institute of Applied Chemistry, National  
Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow Vol. 4 (1982)
- [2-5] L. Brewer, B.B. Ebbinghaus, “The thermodynamics of the solid oxides of  
vanadium” Thermochemca Acta **129** (1988) 49-55
- [2-6] G. Marnellos, A. Kyriakou, F. Florou, T. Angelidis, M. Stoukides, “Polarization  
studies in the Pd|SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>2.975</sub>|Pd proton conducting solid electrolyte cell”  
Solid State Ionics **125** (1999) 279-284
- [2-7] S. Zisekas, G. Karagiannakis, M. Stoukides, “Electrode polarization at the  
Pd/proton conductor interface” Solid State Ionics **178** (2005) 2929-2934

## 第3章 Pd 緻密膜を電極として取り付けた水素センサの発現機構の研究

### 3.1 プロトン導電体を用いた水素センサの測定原理

プロトン伝導性酸化物を用いた水素センサの構造を図 3-1 に示す。両面に Pt 多孔質電極を取り付けたプロトン伝導性酸化物を隔壁として両側に二つのガス室を設ける。高温雰囲気中でガス室それぞれに異なる水素分圧のガスを流すと両面の電極で式(3-1)の反応が生じる。



ガス室の水素分圧と発生した電子の数は比例関係にある。二つのガス室の電子数の差によって電位差が生じ、電圧として測定ができる。発生した起電力は Nernst の式(3-2)に従う。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{PH_2(1)}{PH_2(2)} \right) \quad (3-2)$$

ここでEは起電力(V), Rは気体定数(8.314J/Kmol), Tは絶対温度(K), Fはファラデー定数( $9.64853 \times 10^4$ C/mol),  $PH_2$ はガス室の水素分圧(Pa)である。

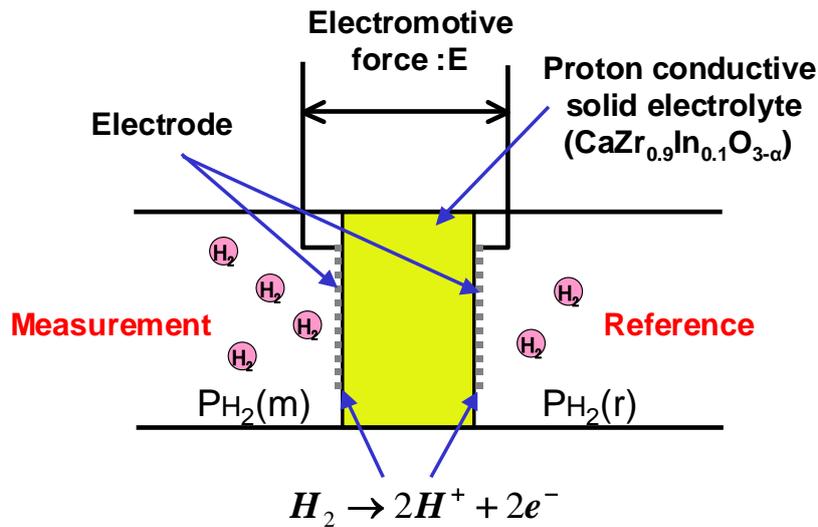


図 3-1 プロトン導電性セラミックスを用いた水素センサの構造

温度を一定に保った状態でガス室の一方に水素分圧が既知のガスを流すことで、もう一方のガス室の未知の水素分圧は発生した起電力から求めることができ、水素センサとして利用できる。 固体電解質セラミックスの起電力特性の例を図 3-2 に示す [3-1, 3-2]. 固体電解質セラミックスは $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ で基準極側にAr-1%水素ガス、測定極にアルゴン-水素混合ガスおよびバブラーを通して室温飽和させた空気およびアルゴンガスを流し、雰囲気温度が 873Kのときのセンサ起電力をプロットしたものである。直線は式(3-2)から導出したそれぞれの水素分圧での理論起電力で、センサ測定値は理論起電力を示す直線にのっており、1.1.3 で示した各液体増殖ブランケットの想定圧力をカバーする  $10^4 \sim 10^9 Pa$  という広い水素分圧の雰囲気中で測定が可能であることを示している。

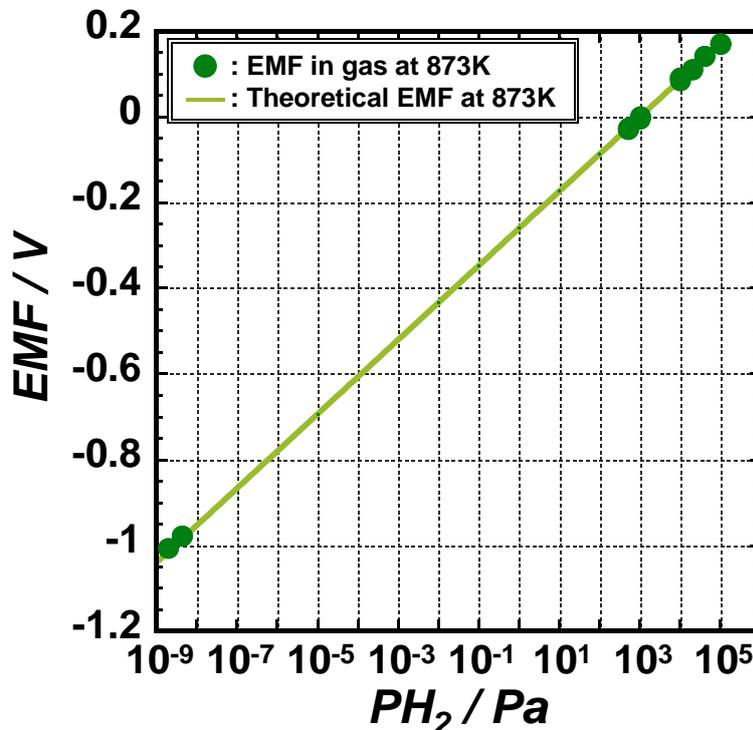


図 3-2 固体電解質セラミックスのセンサ起電力測定例

### 3.2 Pd 緻密膜における電極モデルの検討

図 3-3 にプロトン導電性セラミックス表面に取り付けた多孔質電極と緻密膜電極の電極モデルを示す。図 3-3(a)の多孔質電極モデルは、電極粒子同士が点接触をしており、雰囲気ガスがその隙間を行き来できる構造である。プロトン導電性セラミックス表面に電極と雰囲気ガスが接触する三相界面が多く存在し、そこで式(3-3)のような電極反応が生じている。



このような構造の電極での理論起電力は、式(3-2)で表わされる。

これに対して(b)の膜電極モデルは、緻密膜がプロトン導電性セラミックスの表面を被

覆した構造で、雰囲気ガス中の水素が膜電極に溶解し、プロトン導電性セラミックスと電極の境界部で電極反応が起きると考えられる。雰囲気ガスと膜電極境界部で起きる反応は式(3-4)で、プロトン導電性セラミックスと電極境界部で起きる反応は式(3-5)で表わされる。



プロトン導電性セラミックスの両面の電極がこのような膜電極の場合、膜電極中に溶解した水素濃度  $C$  で表わされる。

膜電極中への水素溶解に Sieverts 則が成立すると考えると、膜電極中の水素濃度  $C$  は式(3-6)で表される。

$$C = k\sqrt{PH_2} \quad (3-6)$$

ここで  $k$  は Sievert 係数、 $PH_2$  は気相中の水素分圧である。この場合の理論起電力は式(3-7)で表わされる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{C(m)}{C(r)} \right) \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\sqrt{PH_2(m)}}{\sqrt{PH_2(r)}} \right) \\ &= \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{PH_2(m)}{PH_2(r)} \right) \end{aligned} \quad (3-7)$$

であり、式(3-2)の値の 1/2 となる。

このように、起電力の水素分圧と温度の依存性を求め、式(3-2)、(3-7)と比較することにより、電極反応を同定することができる。

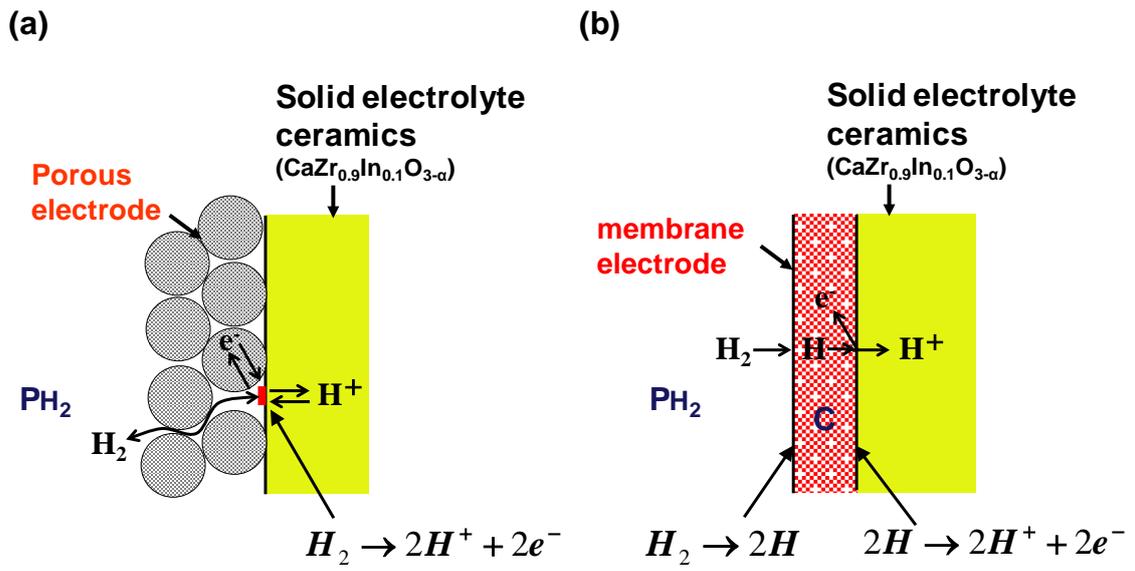


図 3-3 プロトン導電性セラミックスを用いた水素センサの電極モデル

(a)多孔質電極モデル, (b)緻密膜電極モデル

## 3.3 実験

### 3.3.1 センサプローブの組み立て

Pd膜電極のセンサ特性を調べるために、プロトン導電性セラミックスを $\text{Al}_2\text{O}_3$  管に固定し、センサプローブを組み立てた。センサプローブの断面を図 3-4 に示す。外径 3.8mm, 内径 2mm, 長さ 25mmの一端閉塞形状のプロトン導電性セラミックスの内側全面と、外側は閉塞側の半分にはPt多孔質電極及びPd膜電極を取り付けた。電極の取り付けは、第 2 章で述べた手順で行なった。電極の焼付けが完了したプロトン導電性セラミックスは、それぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3$  管に固定してプローブ形状にした。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  管は市販の純度 99.5%, 外径 6mm, 内径 4mm, 長さ 250mmのものを使用した。n-酢酸ブチルでペースト状にした低融点ガラスをプロトン導電性セラミックス外周に塗布し、閉塞側を外側に向けて $\text{Al}_2\text{O}_3$  管に挿入した後、ガスバーナーで熱処理を行なって固定を行なった。この固定でプロトン導電性セラミックスと $\text{Al}_2\text{O}_3$  管の隙間を封止した。プロトン導電性セラミックスの内側は電極とリード線の接触面積を増やす為に、少量のカーボンファイバーを入れた。また、プロトン導電性セラミックの内側への基準ガス導入とリード線の固定のために、外径 1.6mm, 内径 0.5mm, 長さ 600mmのステンレスチューブ先端に、 $\phi 0.3\text{mm}$ の白金線を巻きつけてセンサプローブに挿入した。プロトン導電性セラミックス外側の電極に $\phi 0.3\text{mm}$ の白金線を巻きつけてリード線とした。完成したセンサプローブの外観を図 3-5 に示す。

Measurement electrode (m)

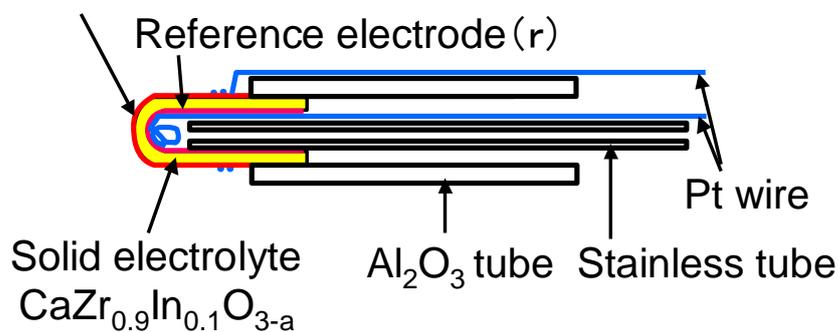


図 3-4 センサプローブの構造



図 3-5 センサプローブの外観

### 3.3.2 試験装置及び試験方法

試験装置の概要を図 3-6 に示す。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護管に 2 本のセンサプローブ, 熱電対, ガス導入管及びガス排出管を入れ, シリコンゴムで封止した。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護管は管状の電気炉に入れて固定した。 センサプローブの基準側には  $\phi 0.3\text{mm}$  の白金線を巻きつけた  $\phi 1.6\text{mm}$  のステンレス管を挿入した。 センサ起電力の測定は内部抵抗が  $10\text{M}\Omega$  のエレクトロメーターを使用し, センサ基準側を+, 測定極側を-になるようにエレクトロメーターに接続した。 管状電気炉の温度調整は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護管内に入れた熱電対に

よって行ない、673K, 773K, 873Kの各温度で測定を行なった。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護管内に導入するガスはAr-0.5% $\text{H}_2$ , Ar-1% $\text{H}_2$ , Ar-10% $\text{H}_2$ , 100% $\text{H}_2$  を順次切り替えた。 また、ガスの流量はArスケールのフロート式流量計で 100ml/minで固定した。 センサプロローブの基準側にはAr-1% $\text{H}_2$ ガスを 10ml/minの流量で流し続けた。

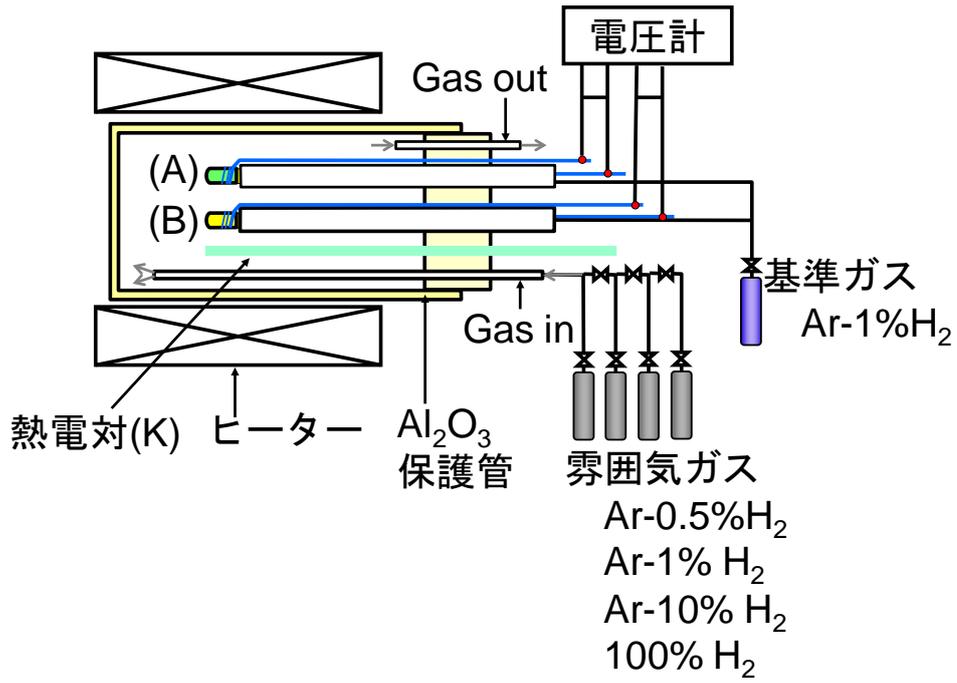


図 3-6 実験装置の構成図と写真

### 3.3 結果

雰囲気温度 873K において雰囲気中の水素ガス濃度を切り替えたときの Pt 多孔質電極, Pd 緻密膜電極それぞれを取り付けたセンサ起電力変化を図 3-7 に示す。雰囲気ガスはそれぞれ 5 分以上流し, センサ起電力変化がなく安定したと判断した後に切り替えた。雰囲気ガスの切り替えは 2 回繰り返した。いずれのセンサもそれぞれの水素ガス雰囲気で安定値を示した。同じ水素濃度雰囲気でのセンサ起電力はほぼ同じ数値を示しており, 再現性が見られることを確認した。Pt 多孔質電極センサと Pd 緻密膜電極センサの起電力を比較した結果を図 3-8 に示す。両者は非常に近い数値を示しており, 多くの測定値が 1:1 となる直線上にある。

673K, 773K, 873K の各温度, 各水素濃度雰囲気でのセンサ起電力値を図 3-9 に示す。雰囲気温度が 673K のときでは Pt 多孔質電極センサと Pd 緻密膜電極センサの測定値差が見られるが, 773K, 873K の場合は 2 種類のセンサの差は非常に小さい。

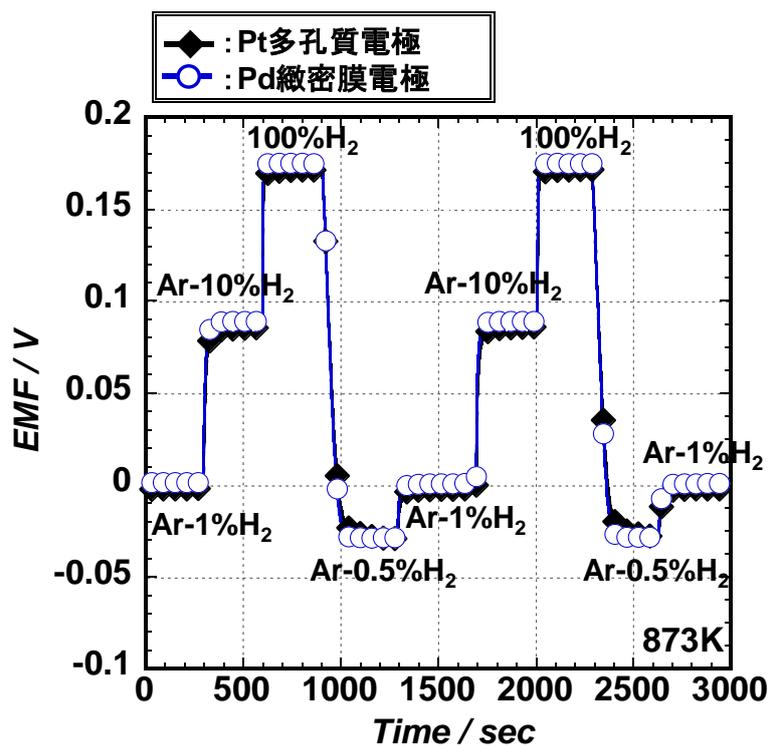


図 3-7 873K におけるセンサ起電力の応答

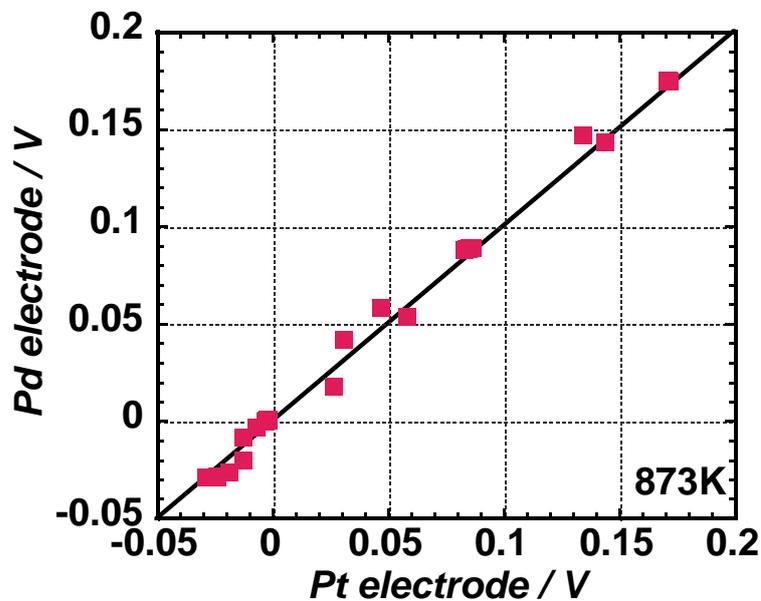


図 3-8 Pt 多孔質電極と Pd 緻密膜電極のセンサ起電力の比較

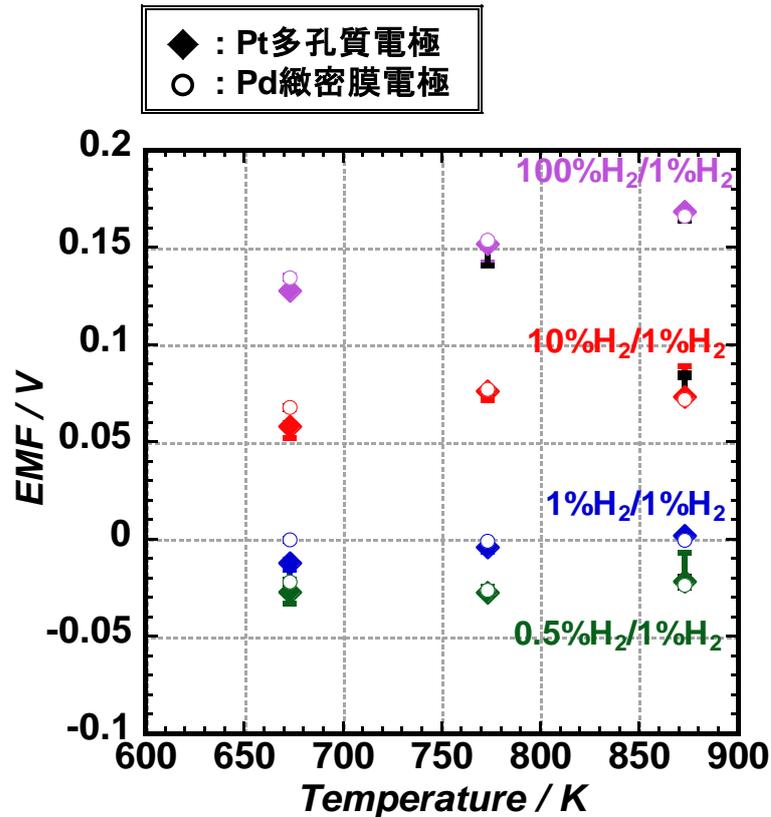


図 3-9 673K~873K の各水素濃度雰囲気でのセンサ起電力

図 3-7 における Ar-1% H<sub>2</sub> 雰囲気から Ar-10% H<sub>2</sub> 雰囲気に切り替えた, 400~600sec のセンサ起電力応答の変化と 100% H<sub>2</sub> 雰囲気から Ar-0.5% H<sub>2</sub> 雰囲気に切り替えた, 1100~1300sec のセンサ起電力応答の変化を図 3-10 および図 3-11 に示す. 図 3-10 の低水素雰囲気から高水素雰囲気に切り替えたときは, 緻密 Pd 電極と多孔質 Pt 電極を取り付けたセンサの応答はほぼ同時であった. 一方, 図 3-11 の高水素雰囲気から低水素雰囲気に切り替えたときのセンサ応答は, 緻密 Pd 電極を取り付けたセンサの方が早い応答を示していた.

この(見かけの)応答の早さは, 系内でのガスの置換に要する時間に依存するものと考えられる. 従ってガス流量, 系の体積, ガス噴出位置などを系統的に変えた実験でセンサ自身の応答早さについての知見を得る必要がある. なお, 図 3-11 で Pt 多孔

質電極のほうが応答が遅かったが、多孔質内のガス置換により時間を要したことが原因と考えられる。

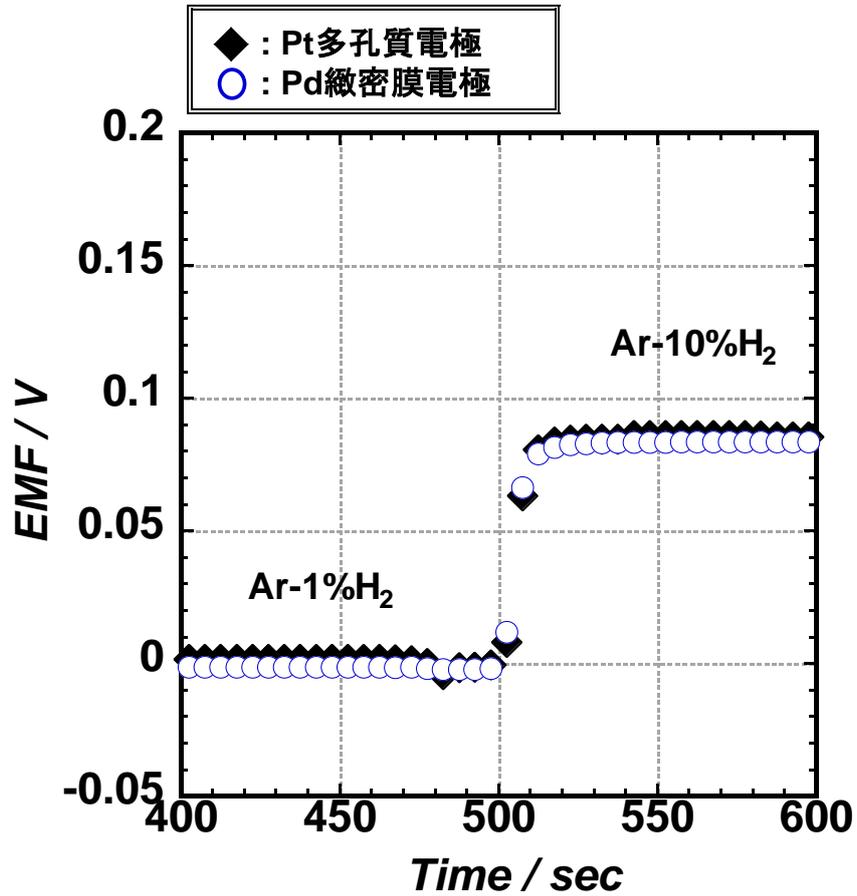


図 3-10 Ar-1% $H_2$ 雰囲気からAr-10% $H_2$ 雰囲気に切り替えたときのセンサ起電力応答

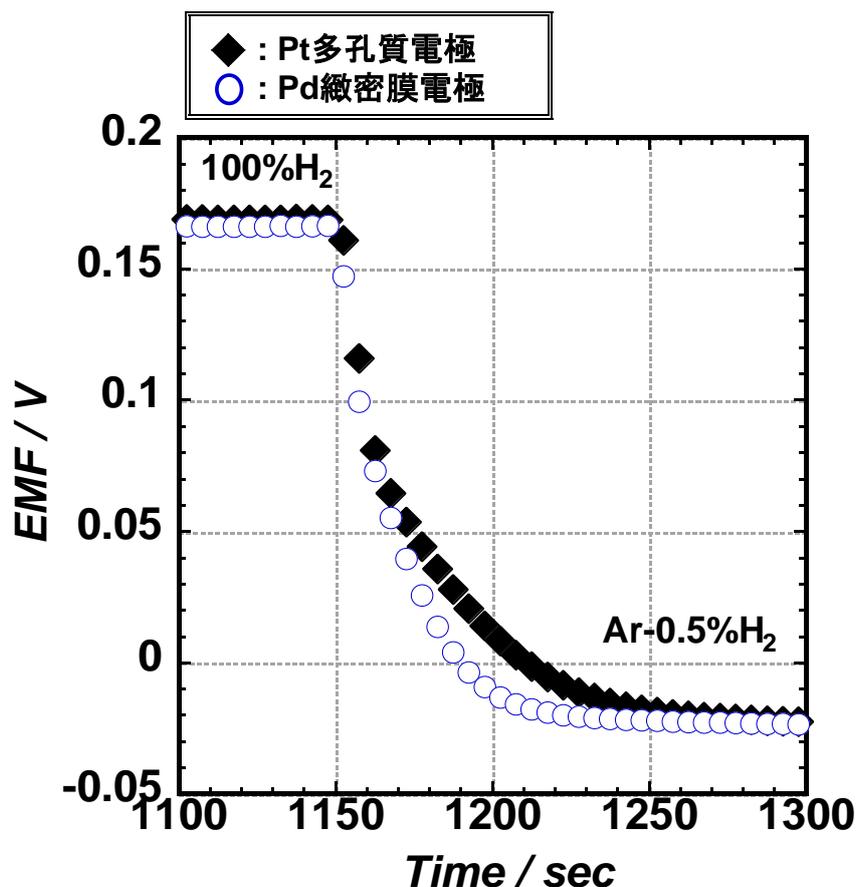


図 3-11 100%H<sub>2</sub>雰囲気からAr-0.5%H<sub>2</sub>雰囲気に切り替えたときのセンサ起電力応答

### 3.4 電極モデルの考察

次に、測定結果と電極モデルから導出した理論起電力の計算値を比較した。図 3-12 に図 3-9 の結果と式(3-2)を用いて計算した理論起電力と比較した結果を示す。Pt 多孔質電極水素センサと Pd 緻密膜電極水素センサのいずれも式(3-2)の計算値に近い数値であることが分かる。Pt 多孔質電極水素センサと Pd 緻密膜電極水素センサそれぞれの測定値の式(3-2)から導出した数値に対するばらつきは±3%以内だった。

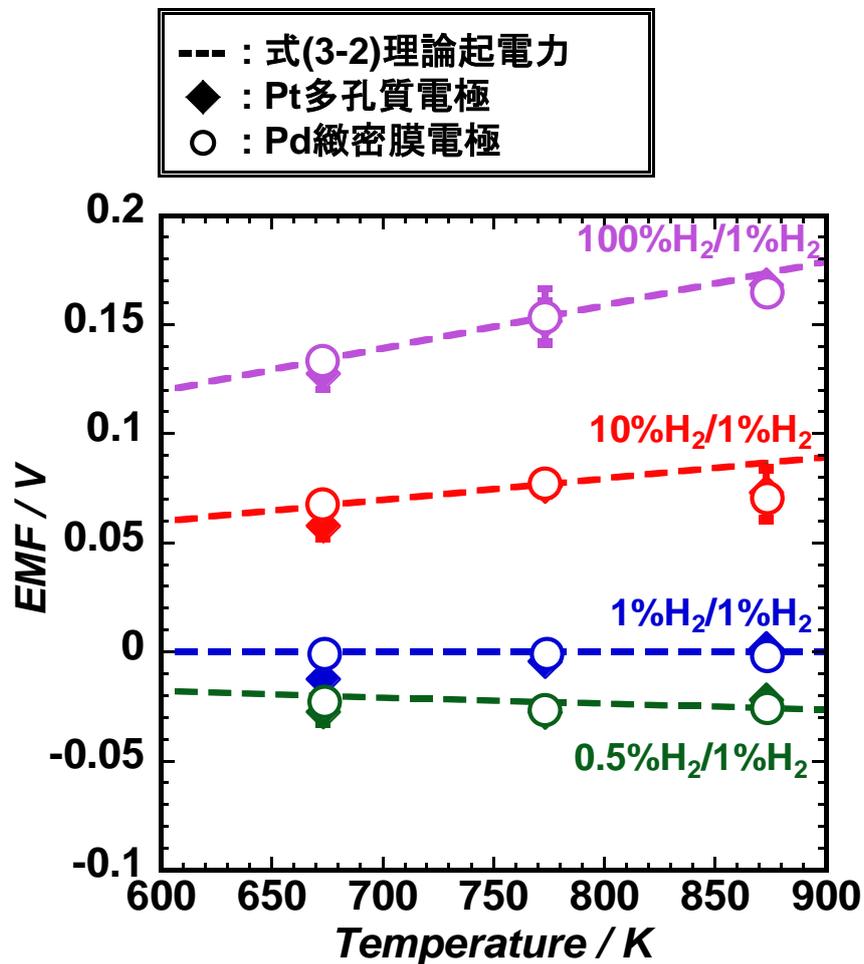


図 3-12 図 3-9 の結果と式(3-2)による計算値とセンサ測定値の比較

次に, Pd 緻密膜電極の測定結果と式(3-7)を用いて計算した理論起電力を比較した. その結果を図 3-13 に示す. 基準ガス, 雰囲気ガスが同じ Ar-1%H<sub>2</sub> ガスの場合以外は計算値と大きく異なっており, Pd 緻密膜電極センサの電極モデルが図 3-3(b)で示すような構造ではない可能性が示唆される.

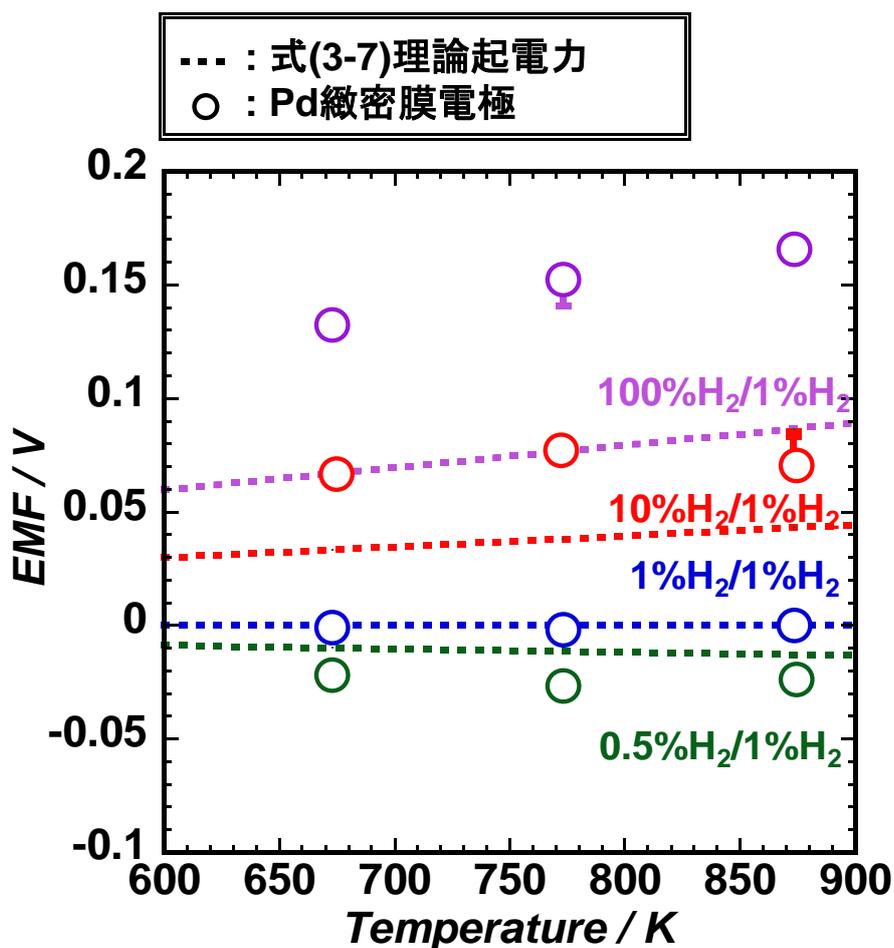


図 3-13 図 3-9 の結果と式(3-7)による計算値と Pd 緻密膜電極を取り付けたセンサ測定値の比較

以上の結果から、Pd 緻密膜電極を取り付けたセンサ起電力は Pt 多孔質電極と同様に式(3-2)で表わすことができる。式(3-2)は固体電解質セラミックスと電極、気相が共存する状態を示しており、Pd の緻密膜電極と固体電解質セラミックスの境界に気相が存在していると考えられる。Pd 緻密膜電極モデルを図 3-14 に示す。雰囲気ガス中の水素は Pd 緻密膜との界面で原子になり緻密膜内を拡散する。固体電解質と Pd 緻密膜の境界にある気相の部分で再結合して水素分子となり、固体電解質・Pd 電極・気相が接する三相界面で式(3-3)の電極反応が発生していると考えられる。図 2-9 で示した SEM 断面写真で観察された微小な空隙が、この三相界面の形成場所となってい

ると考えられる。

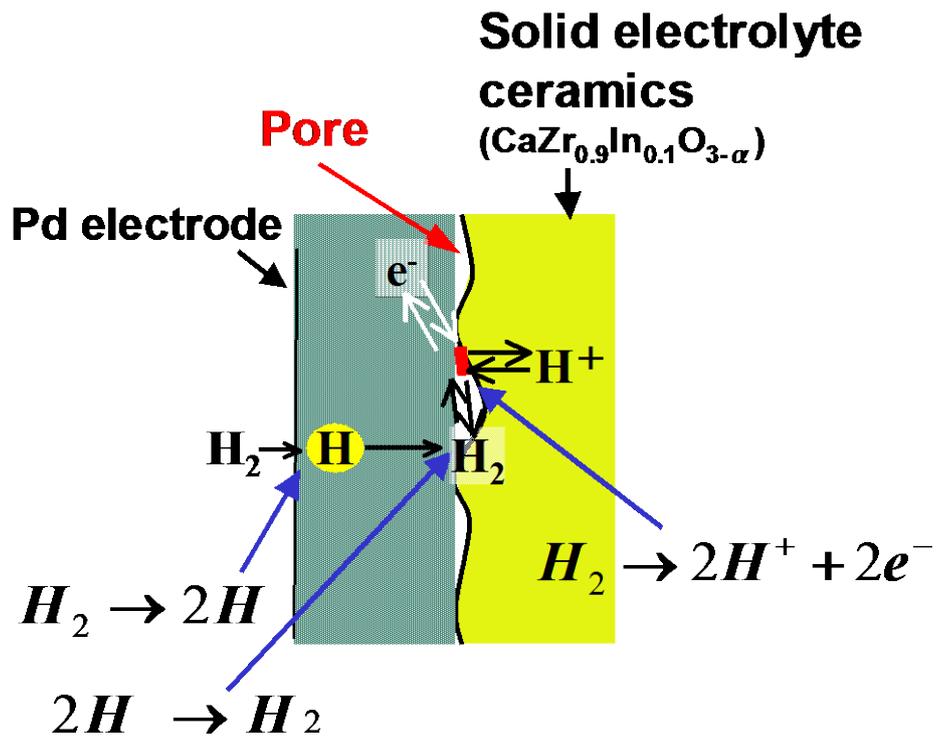


図 3-14 Pd 緻密膜電極モデル

### 3.5 3 章まとめ

緻密膜状の Pd の電極特性評価として、アルゴン-水素の異なる混合比のガス雰囲気下で、Pd 緻密膜電極を取り付けた水素センサの起電力を測定し、理論起電力値との比較を行った。異なる水素濃度ガスを流した時の水素センサの応答に再現性が見られ、そのセンサ起電力値は三相界面電極反応の理論起電力値と一致した。

Pd 緻密膜電極水素センサの理論起電力値に対するばらつきは、多孔質 Pt 電極と同様に $\pm 3\%$ 以内であった。

以上のことから緻密膜状の Pd 電極を取り付けた水素センサが、多孔質の Pt 電極センサと同様に機能することが分かった。

## 参考文献

- [3-1] M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima, “Application of Proton Conductors to Hydrogen Monitoring for Liquid Metal and Molten Salt System” *Journal of Power and Energy Systems* **2** (2008) 590-597
- [3-2] M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima, “Sc-doped  $\text{CaZrO}_3$  hydrogen sensor for liquid blanket system” *Fusion Engineering and Design* **83** (2008) 1277-1281

## 第4章 Pd 緻密膜電極を用いた水素センサの Flinak 中での測定

### 4.1 緒言

これまでの研究で, Pd 緻密膜が三相界面電極として機能することを確認した. 次段階は Pd 緻密膜を取り付けたセンサを液体増殖材中に浸漬し, 測定機能を実証することである. 本実験では, 熔融塩 Flinak を取り上げた. Flinak はそれ自身液体増殖材であるが, Flibe に比べてリチウム増殖性能が低いという難点がある. しかし, 熔融塩 Flibe とほぼ同等な腐食特性, 水素溶解, 拡散特性を有し, Flibe の模擬材料と見なすこともできる. Flinak は Flibe と異なり, ベリリウムを含まないので, 実験においてベリリウム管理の必要がないという利点がある. 本章では Pd 緻密膜の Flinak に対する耐食性を評価し, Flinak 中に浸漬する試験を行なった.

### 4.2 Pd 緻密膜の Flinak に対する耐食性の評価

#### 4.2.1 耐食試験

水素センサの特性を調べる前に, 緻密Pd電極が多孔質Pt電極と比較して耐食性に優れることを実証するために浸漬腐食試験を行なった. 熔融状態のFlinakと電極材料を一定時間保持する必要があるため, カップ形状の試験サンプルを作製し, その中にFlinakを入れて試験を行なうこととした. 試験サンプルは,  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$  顆粒原料

を紙容器に充填，静水圧プレス(CIP)で  $1\text{ton}/\text{cm}^2$  の荷重をかけて得られた丸棒から旋盤を用いて削り出して作製した．削り出したサンプルは，カンタルスーパー炉に入れ，大気雰囲気にて  $1873\text{K}$  に昇温，5 時間保持して焼結体を得た．焼結後のサイズは，外径  $16\text{mm}$ ，内径  $12\text{mm}$ ，深さ  $8\text{mm}$  である．第 2 章の手順で試験サンプルの内側前面に緻密膜状の Pd，多孔質 Pt を塗布した．比較のために被覆なしのサンプルを用意し，Flinak を  $0.93\sim 0.97\text{g}$  入れた試験サンプルを SUS316L 質のルツボに入れ，図 4-1 に示す試験容器に高純度アルゴン雰囲気下で密閉した．円筒形の電気炉に試験容器を入れ， $873\text{K}$  で 5 時間保持した．試験容器内の圧力は大気圧を維持するように圧力計で監視した．

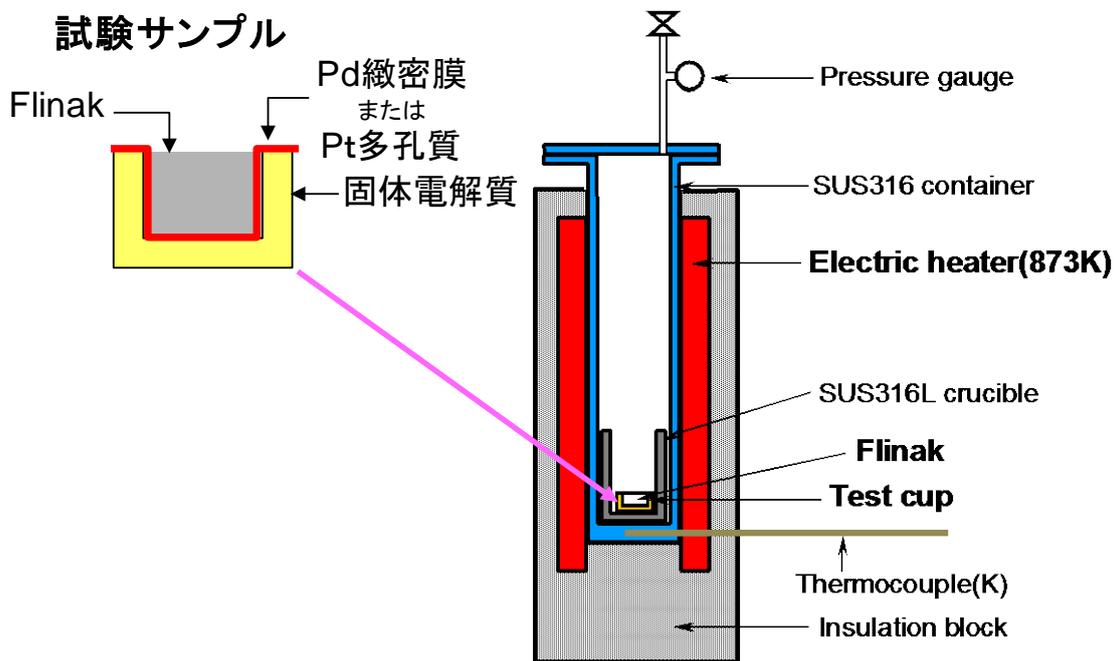


図 4-1 耐食試験容器

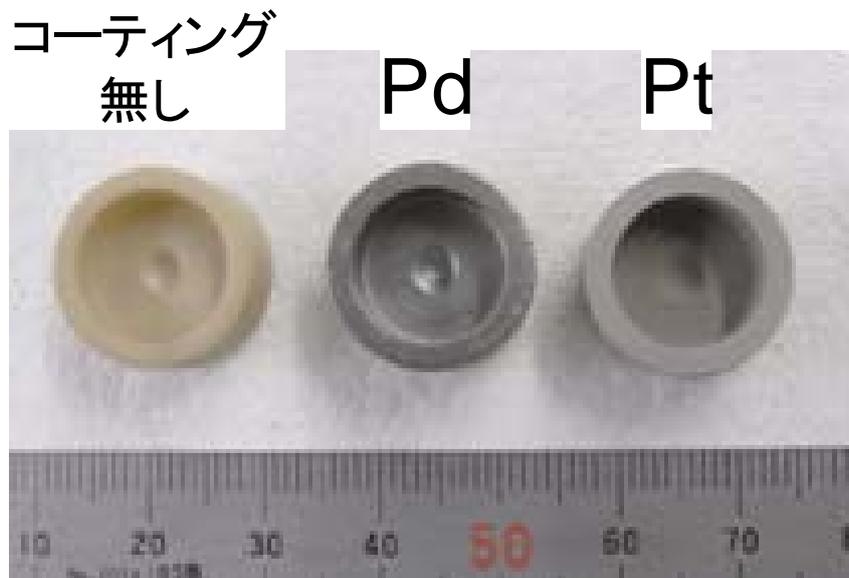


図 4-2 Flinak 耐食試験前の試験サンプル

試験終了後は、高純度アルゴン雰囲気下で試験サンプルを取り出し、ヒーターで加熱して試験サンプル内の Flinak を取り出した。取り出した Flinak は ICP(誘導結合プラズマ)質量分析を行った。Flinak を取り出した後の試験サンプルは水で洗浄した後、表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

#### 4.2.2 SEM 観察結果および ICP 質量分析結果

試験前のサンプルおよび試験後水洗浄した後の試験サンプルの外観を図 4-2,4-3 にそれぞれ示す。試験後は被覆なしのサンプルは白く変色し、洗浄中に縁が欠けるなど組織の変質が観察された。緻密膜 Pd 被覆をしたサンプルは、Flinak と直接接触している部分では Pd 本来の銀白色を呈しているが、Flinak と直接接触していなかった上面部分で濃灰色を呈していた。多孔質 Pt 被覆をしたサンプルは、水洗浄で端部の剥離が見られた。

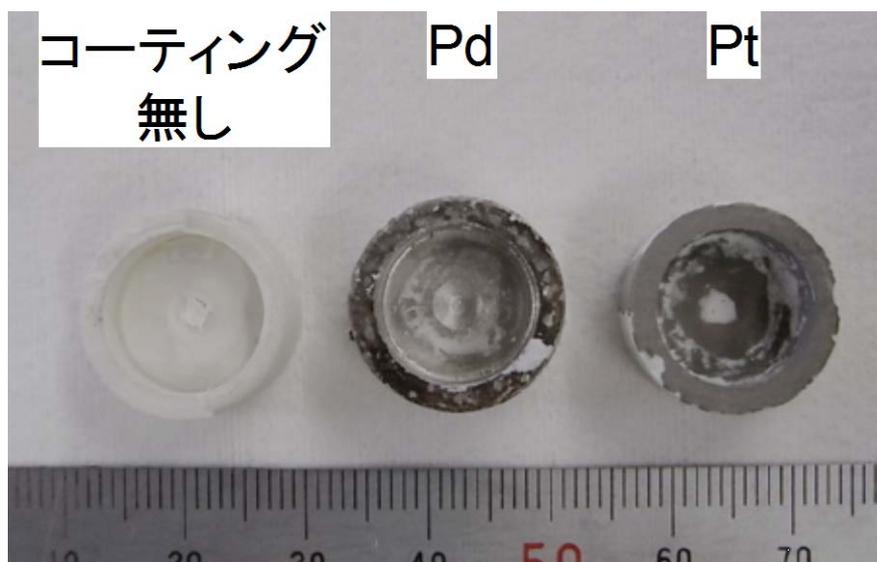


図 4-3 Flinak 耐食試験後のサンプル外観

耐食試験前後のサンプル底面を SEM 観察した結果を図 4-4 に示す。多孔質 Pt は試験前後で大きな違いは確認できなかった。しかしセラミックから剥離した部分があり、セラミック表面に針状の物質が観察された。緻密膜 Pd の試験後の表面は、粒界近傍に腐食と思われる表面が荒れた形跡が観察された。しかし、それらの形跡が深部に進展しているような状態は観察されておらず、固体電解質セラミックス表面の被覆は維持されていた。

サンプルから取り出した Flinak と、耐食試験に使用しなかった同ロットの Flinak は、固体電解質セラミックスの構成元素である Ca, Zr, In と被覆材として使用した Pt, Pd の含有量を分析する為に美交化学㈱に ICP 質量分析を依頼した。その結果を表 4-1 に示す。耐食試験に使用しなかった Flinak はセラミックスの構成元素、被覆材の成分は検出されていないため、試験サンプル中の上記成分はすべて耐食試験の際に被覆材、セラミックスから混入したものである。セラミック構成元素の Zr, In の溶出量が

最も多かったのは被覆なしのサンプルで、次いで多孔質 Pt, 最も溶出量が少なかったのは Pd 緻密膜であった。被覆なしのサンプルから Pt 成分が検出されたことから、Pt の分析値にはある程度の誤差があると思われる。Pd 被覆サンプルでは、Pd の溶出量が最も多く、SEM で観察された荒れた表面は Flinak による腐食が原因であると考えられる。電極材の溶出と表面の腐食は見られるものの、剥離は観察されず、セラミック成分の溶出が最も少ないことから、Pd 緻密膜はセラミックの保護材として有用であるといえる。

Flinak中のPd濃度、試験サンプルのPd表面積を用いて、Pd緻密膜の厚み減少速度を試算した。耐食試験で試験サンプルに入れたFlinakは0.929g、5時間後のPd濃度が150ppmだったことから、Pd溶出量は5時間で $1.39 \times 10^{-4}$ gであり、従って1時間あたりのPd溶出量は $2.78 \times 10^{-5}$ g/hである。試験サンプルのPd表面積が $2.93 \text{cm}^2$ であることから、単位時間、単位面積あたりのPd溶出量は $9.49 \times 10^{-6}$ g/cm<sup>2</sup>hである。この数値から、1時間あたりの厚み減少量は $7.90 \times 10^{-3}$ μm/hと見積られる。図2-8のPd緻密膜の厚みは約15μmで、仮に同じ膜厚のPd緻密膜電極を取り付けたセンサの場合、Pd緻密膜が固体電解質上から消失するまでの時間は約 $1.9 \times 10^4$ 時間(約2年間)と試算できる。上記試算は、Pd緻密膜が均一に溶出した場合である。しかし、図4-3のPd緻密膜は部分的に侵食を受けた形跡が観察されており、実際には不均一に溶出をする可能性が考えられる。このため、Pd緻密膜の耐久時間は上記試算で得られた時間よりも短くなると考えられる。

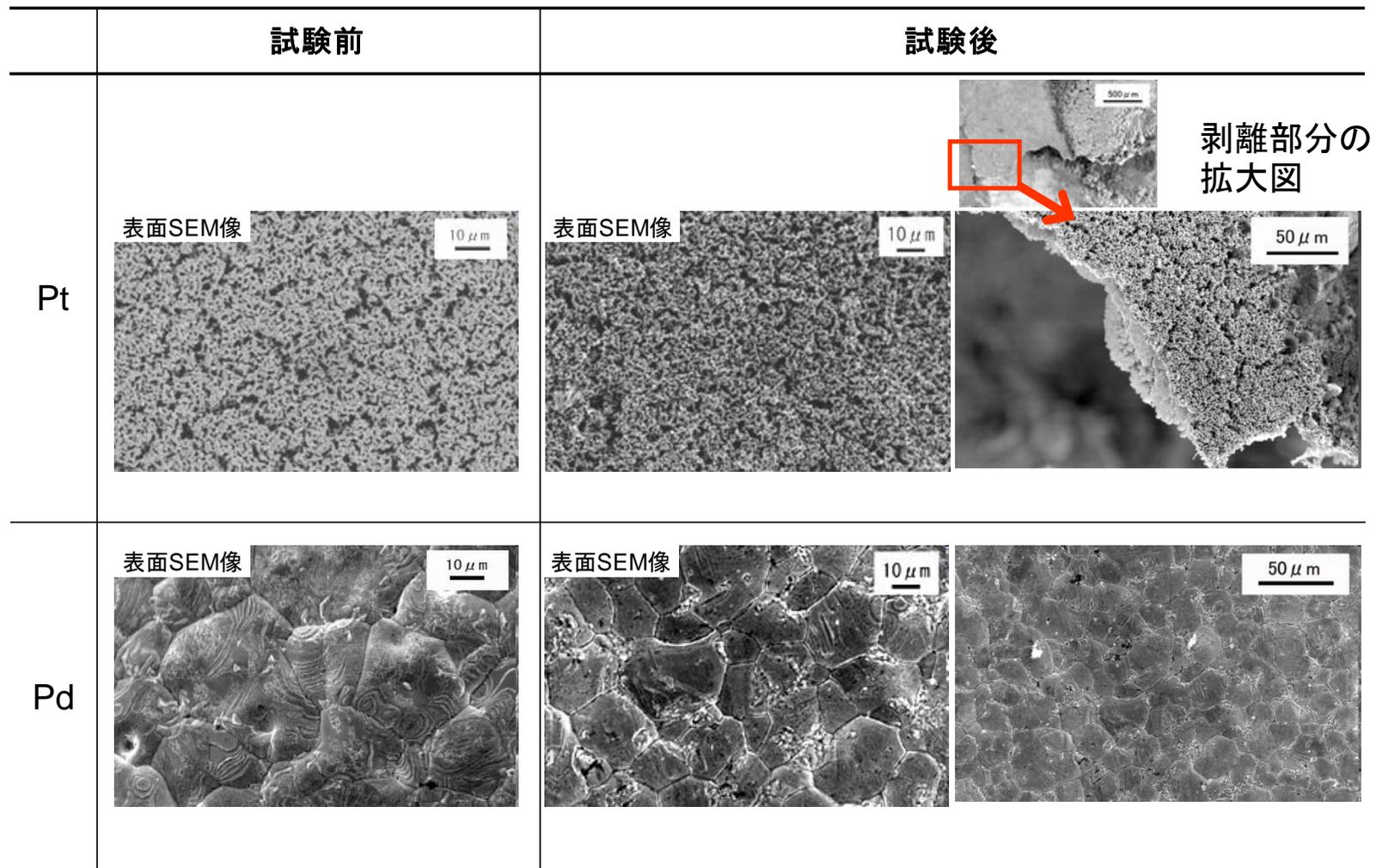


図 4-4 試験前後のサンプル底部の SEM 観察

表 4-1 耐食試験に用いた Flinak の ICP 質量分析結果

	<b>Flinak</b>	<b>No coat</b>	<b>Pt coat</b>	<b>Pd coat</b>	分析方法
<b>Ca</b>	<0.001%	0.22%	0.29%	0.18%	ICP発光分析法
<b>Zr</b>	<0.1ppm	<b>700ppm</b>	<b>210ppm</b>	<b>77ppm</b>	ICP質量分析法
<b>In</b>	<0.1ppm	<b>62ppm</b>	<b>24ppm</b>	<b>8.4ppm</b>	ICP質量分析法
<b>Pt</b>	<0.1ppm	0.4ppm	0.2ppm	0.2ppm	ICP質量分析法
<b>Pd</b>	<0.1ppm	<0.1ppm	<0.1ppm	<b>150ppm</b>	ICP質量分析法

### 4.3 水素センサの Flinak への浸漬実験

Pd 緻密膜が固体電解質セラミックの保護材として利用できることを確認した後、水素センサ機能を検証するために、熔融塩 Flinak 中にセンサプローブを浸漬し、センサ起電力測定の実験を行なった。

液体中に浸漬するセンサプローブには図 4-5 に示すような二つの構造が存在している。(a)は固体電解質が直接液体と接触する直接法である。この構造のセンサは熔融銅中の水素濃度測定で使用されている[4-1]。(b)はセンサ先端に液体中に溶解した気体のみが透過できるフィルタを取り付けて、センサ測定極に気相を設けた間接法である。この構造のセンサは熔融アルミニウム中の水素濃度測定で使用されている[4-2]。本研究では、センサプローブを構成する周辺材料に対する腐食作用を軽減できるセンサ構造として間接法を採用した。しかし、間接法においても蒸気などによってセンサ測定極の雰囲気腐食が起こりうるので、センサプローブの耐食性は重要である。

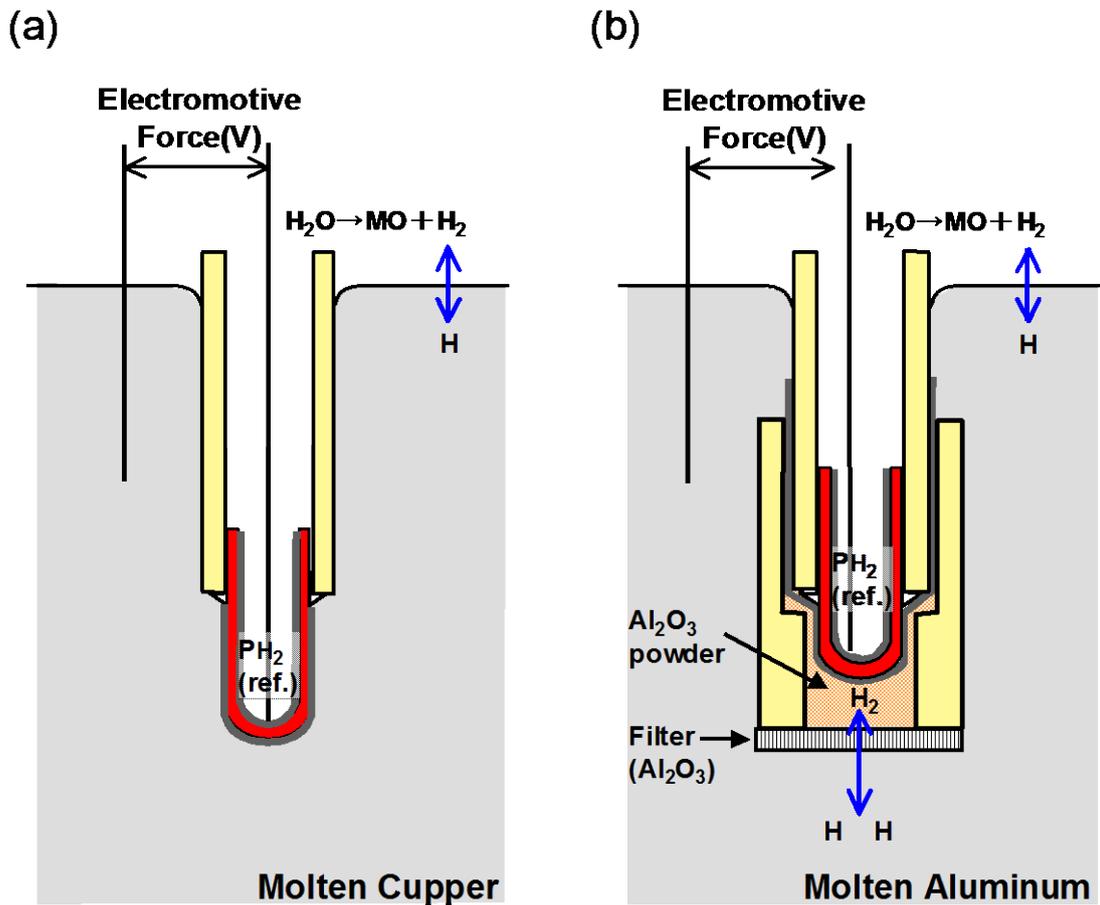


図 4-5 液体中に浸漬するセンサプローブの構造  
 (a)直接法, (b)間接法

### 4.3.1 センサプローブの組み立て

4.2 のFlinak耐食試験の結果よりPd緻密膜が固体電解質セラミックスに対してFlinakからの保護材になることを確認したが、Flinakと接触する部分のセンサプローブ周辺部材の耐食性評価が不十分である為、周辺部材の保護と耐食試験の時間よりも長い時間の浸漬に耐えられる構造を目的として図 4-6 に示すセンサプローブを作製した。 Flibe

に対する耐食性に優れたグラッシーカーボンを周辺部材の保護材料に使用した[4-3]. 外径 8mm, 内径 6mm, 長さ 50mmの一端閉塞形状のグラッシーカーボン端面に径 2mmの貫通孔を開けたスリーブを, 第 3 章の実験で用いたセンサプローブの測定極側に取り付けてガス室を設けた. グラッシーカーボンスリーブと $\text{Al}_2\text{O}_3$  管の隙間に低融点ガラスを充填し, ガスバーナーで加熱してガラスを溶解・封止した. 測定極側のガス室には,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を充填し, 気相体積を減少させた. 測定極側のリード線には径 0.3mmのPt線を用い,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管とグラッシーカーボンの隙間から外に出す構造とした.

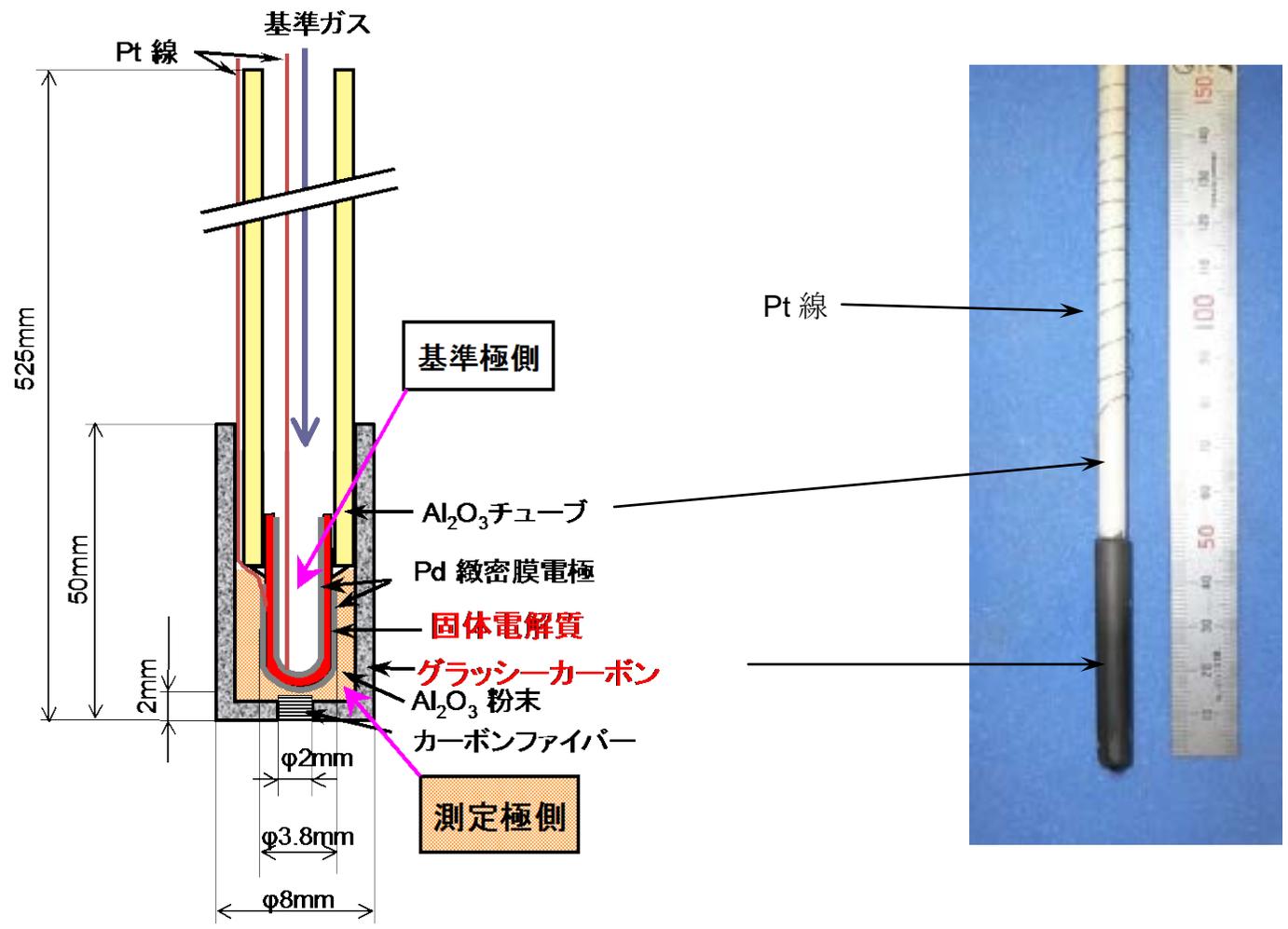


図 4-6 センサプローブの構造と外観写真

### 4.3.2 試験装置及び試験方法

試験装置の概要を図4-7に示す。試験容器は胴体部の外径56mm, 内径53mm, 高さ250mmの容器とセンサプローブの固定, 雰囲気ガス導入口・放出口を持つ蓋部からなる。センサプローブは外径12.8mm, 内径10.3mm, 長さ100mmのステンレスパイプ片端にSwagelok社製のウルトラールを溶接したパイプの中に通し, ウルトラールのOリングで位置固定をした。蓋部の下面にM3のねじ切り加工を行ない, センサプローブ測定極側のリード線をM3のねじに巻きつけて固定した。試験容器に外径50mm, 内径42mm, 高さ81mmの $Al_2O_3$ 管と, 径50mm, 厚み2.5mmの $Al_2O_3$ 板を挿入し, 試験容器とFlinakを溶解するステンレスルツボとを絶縁させた。Flinakは100g秤量し, SUS316L材質で外径40mm, 内径35.7mm, 高さ70mmのルツボに入れ, 試験容器の中に入れた。下部容器と蓋は銅製のリングを挟み, ボルトを締めこんで容器内と外気を遮断した。センサプローブの基準側には $\phi 0.3$ mmの白金線を巻きつけた $\phi 1.6$ mmのステンレス管を挿入した。センサ起電力の測定は内部抵抗が10M $\Omega$ のエレクトロメーターを使用し, センサ基準側を+, 測定極側を-になるようにエレクトロメーターに接続した。センサ測定極側のリード線は試験容器に接続されているので, エレクトロメーターの-線は蓋部に接続した。試験容器は管状電気炉に挿入し, 試験容器底部にKシーサー熱電対を挿入して電気炉の温度調整を行なった。この熱電対が表示する温度の823K, 873K, 923K, 973Kの各温度で測定を行なった。試験容器に導入するガスはAr-0.5% $H_2$ , Ar-1% $H_2$ , Ar-10% $H_2$ , Ar-20% $H_2$ を順次切り替えた。センサプローブの基準側にはAr-1% $H_2$ ガスを10ml/minの流量で流し続けた。

浸漬試験に使用したセンサプローブは, 第3章の試験装置を用いてガス雰囲気中でのセンサ起電力を測定し, 異常が無いことを確認した後にFlinak浸漬試験に使用した。

Flinak溶解前にAr-1% $H_2$ ガスを流して容器内の雰囲気を置換した後に雰囲気導入

ガスを流しながら加熱をした。電気炉が設定温度に到達してから1時間後に、センサープローブを30mm浸漬した。

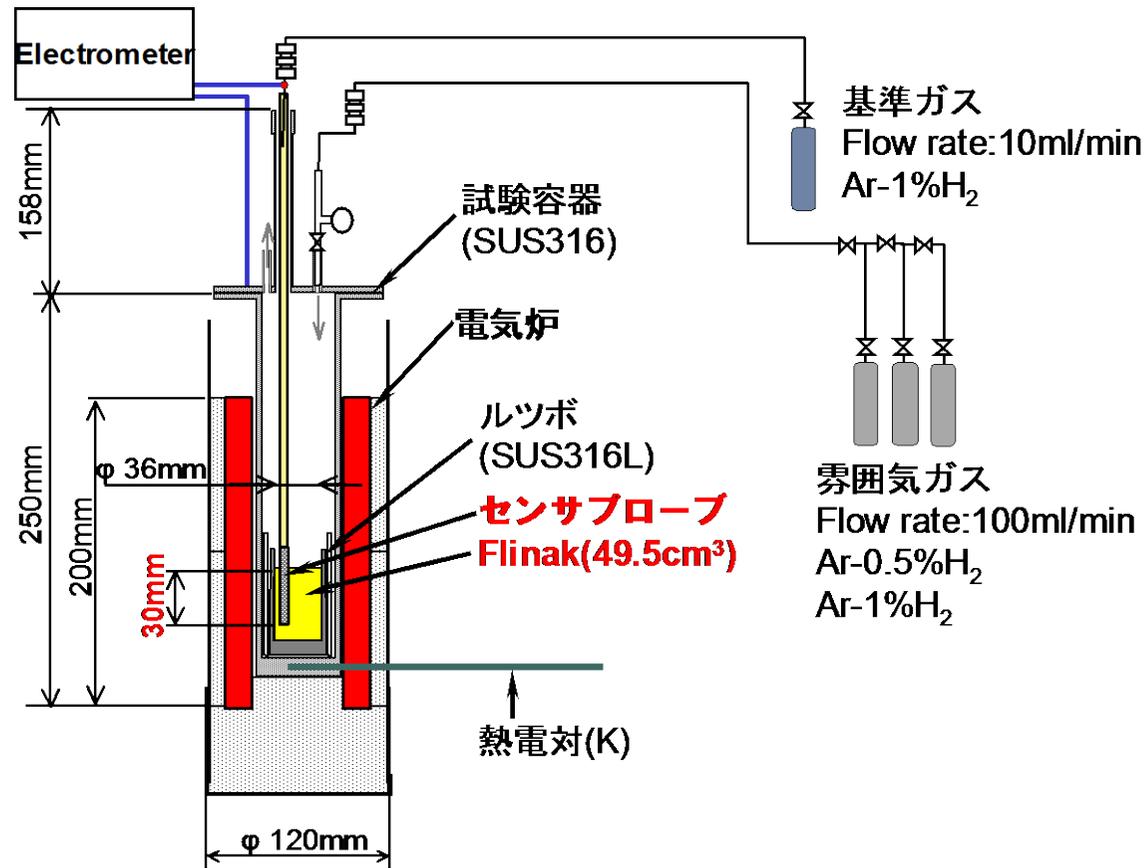


図 4-7 実験装置の構成図と写真

## 4.4 圧力差に起因する測定誤差の検討

液体中に水素センサを浸漬した場合、センサ先端の水素分圧には浸漬深さ分の液圧が加算され、液面における水素分圧よりも高くなる。基準極には液面と同じ1気圧のガスを流すため、センサで測定した水素分圧は実際よりも高く見積られる。そこで、液体中の水素濃度が均一であると仮定し、今回の実験でセンサ先端と液面でどれくらいの水素分圧が生じるか、計算を試みた。

4.3.1の水素センサプローブを液体中に浸漬したときの測定モデルを図4-8に示す。液面において、液体中の水素濃度と雰囲気ガス中の水素分圧の間で気液平衡が成立する。Flinakの場合はHenry則が成立し[4-4]、その関係は式(4-1)で表わされる。

$$C_{H_2,surface} = K_{surface} P_{H_2,surface} \quad (4-1)$$

ここで $C_{H_2,surface}$ は液面近傍の液体中の水素濃度、 $K_{surface}$ は液面におけるHenry定数、 $P_{H_2,surface}$ は液面近傍の雰囲気ガス中の水素分圧である。この気液界面ではFlinak中に溶解する水素濃度を制御している。

水素センサの測定極は、液体中に浸漬しても液体が測定極側に入らない構造になっているため、センサ先端部でも測定極の気相と液体の界面で気液平衡が成立する。センサ先端部での関係は式(4-2)で表わされる。

$$C_{H_2,sensor} = K_{sensor} P_{H_2,sensor} \quad (4-2)$$

ここで $C_{H_2,sensor}$ はセンサと液体界面近傍の液体中の水素濃度、 $K_{sensor}$ はセンサと液体の界面におけるHenry定数で、恒温条件では $K_{surface}$ に等しい。 $P_{H_2,sensor}$ はセンサと液体界面近傍のセンサ測定極の水素分圧である。この気液界面においてFlinak中に溶解した水素濃度を測定する。

今回の実験では水素センサを30mm、Flinak中に浸漬した。Flinak中の水素濃度が一定になり、かつ両表面で気液平衡が達成されていると仮定すると、 $P_{H_2,surface}$ と

$P_{H_2,sensor}$ との関係はセンサ測定極の全圧 $P_{total,sensor}$ と雰囲気ガスの全圧 $P_{total,surface}$ の差を用いて次のように表わされる.

$$P_{H_2,surface} / P_{total,surface} = P_{H_2,sensor} / P_{total,sensor} \quad (4-3)$$

また, 全圧は Flinak の 30mm 深さ分の差なので,

$$P_{total,sensor} - P_{total,surface} = 30mm \times d \text{ (kg / cm}^3\text{)} \quad (4-4)$$

ここで,  $d$ はFlinakの密度である. 表 1-1 より,  $2073\text{kg/m}^3$ を用いると, 右辺は  $6.2 \times 10^{-5}\text{kg/mm}^2$ となる. 従って,  $(P_{total,sensor} - P_{total,surface}) / P_{total,surface} \approx 0.006$  すなわち,  $P_{total,sensor} / P_{total,surface} \approx 1.006$  であり, 式(4-3)より,  $P_{H_2,sensor} / P_{H_2,surface} \approx 1.006$  となる. この 0.6%の差は第3章で求めた本センサの誤差 3%に対して十分小さいので,

$$P_{H_2,surface} = P_{H_2,sensor} \quad (4-5)$$

と見なすことができる.

以上より, センサ先端部の総圧が液面より高いことによる水素濃度の評価値の差は無視できることが示された.

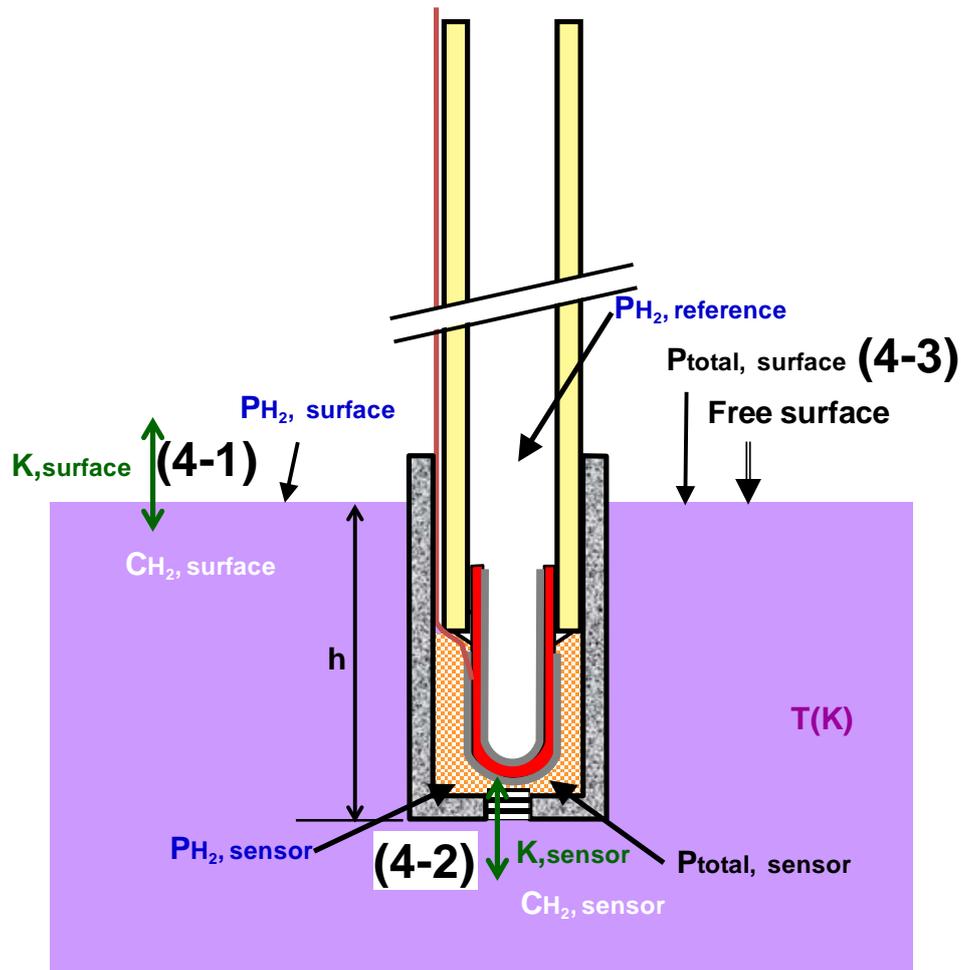


図 4-8 液体中の水素センサ測定モデル

#### 4.5 結果と考察

Ar-0.5% $H_2$ ガスを流し、雰囲気温度を変化させたときのセンサ応答を図 4-9 に示す。矢印で示した 4300sec, 5600sec, 7000sec で電気炉の設定温度を 50K 上げる, または下げる作業を行なった。雰囲気温度を上げるとセンサ測定極の水素分圧が上がり, 温度を下げると水素分圧が下がった。センサの応答は雰囲気温度の変化から約 100sec 遅れており, 水素分圧の変化は緩やかである。

図 4-10 は Ar-1%  $H_2$  ガスを流した時のセンサ応答である。Ar-0.5% $H_2$  ガスを流したと

きと同様に，雰囲気温度の変化に対して遅れを伴うセンサ応答が見られた。

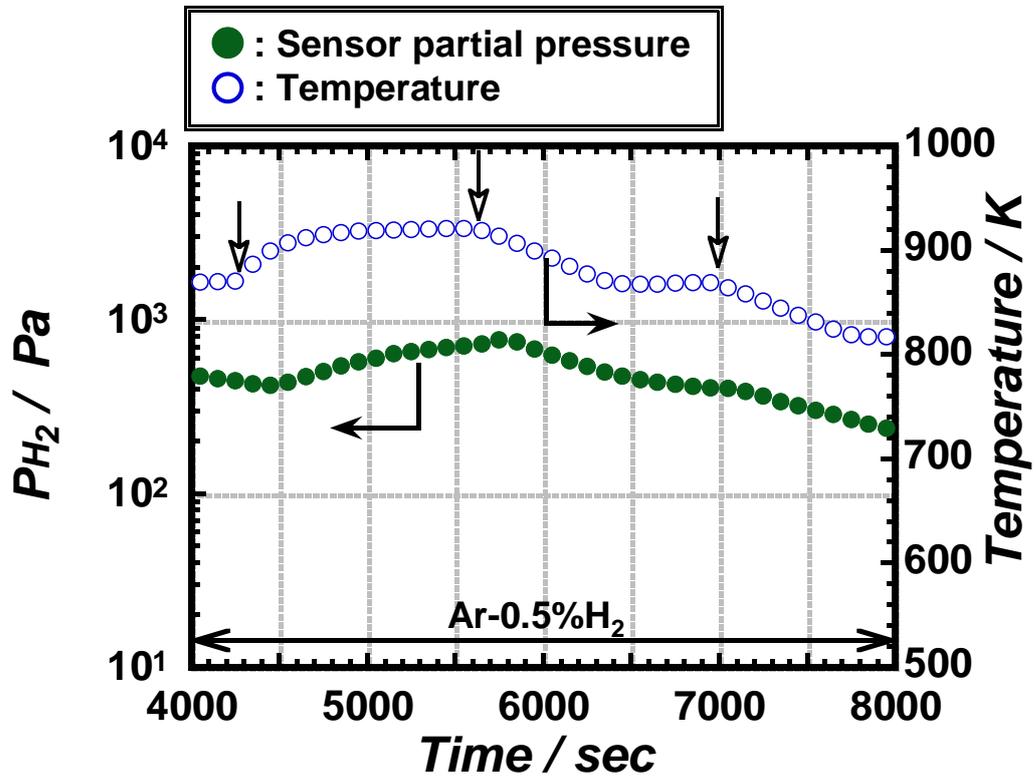


図 4-9 Ar-0.5% $H_2$ 雰囲気導入時，雰囲気温度を変化させたときのセンサ応答

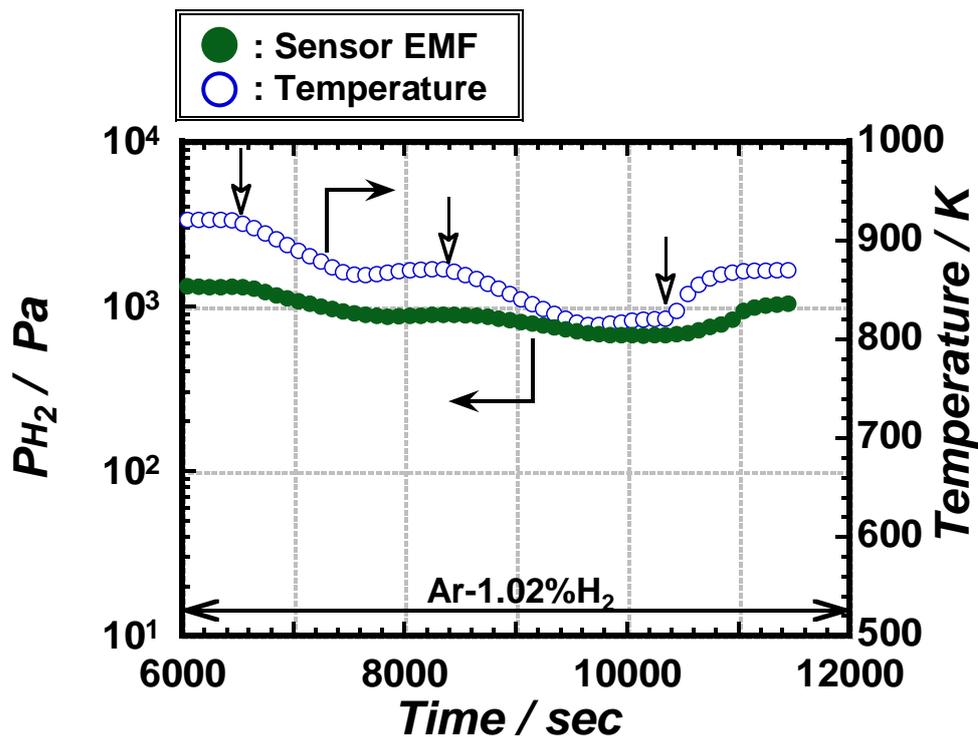


図 4-10 Ar-1% $H_2$ 雰囲気導入時, 雰囲気温度を変化させたときのセンサ応答

図 4-11 は 820~1000K における気相中および Flinak 中で測定した時のセンサ起電力をプロットしたものである。いずれも雰囲気温度が安定しているときのセンサ起電力の変化幅が含まれている。第 3 章で述べたように, 気相中での測定では起電力変化幅が小さく $\pm 3\%$ 以内の変動で測定が可能であったが, Flinak 中での測定では起電力変化幅が気相中の測定よりも大きい傾向が見られる。これは図 4-9, 4-10 で見られるセンサの緩やかな水素分圧変化によるものである。雰囲気温度が変化することで水素溶解度が変化し, Flinak 中に溶解する水素量が増減するが, Flinak 中の水素濃度は全体の水素濃度が均一になるまでに時間がかかり, それを水素センサがモニタリ

ングしていると考えられる。温度変化に対して、センサ応答変化の時間遅れが生じるのは、温度変化により水素の溶解度が変化し、Flinak 表面での水素の出入りが発生し、その結果生じた水素濃度の不均一化の影響がセンサ位置に達するまでの時間と考えられる。Flinak 中およびセンサ測定極での水素拡散の模式図を図 4-12 に示す。

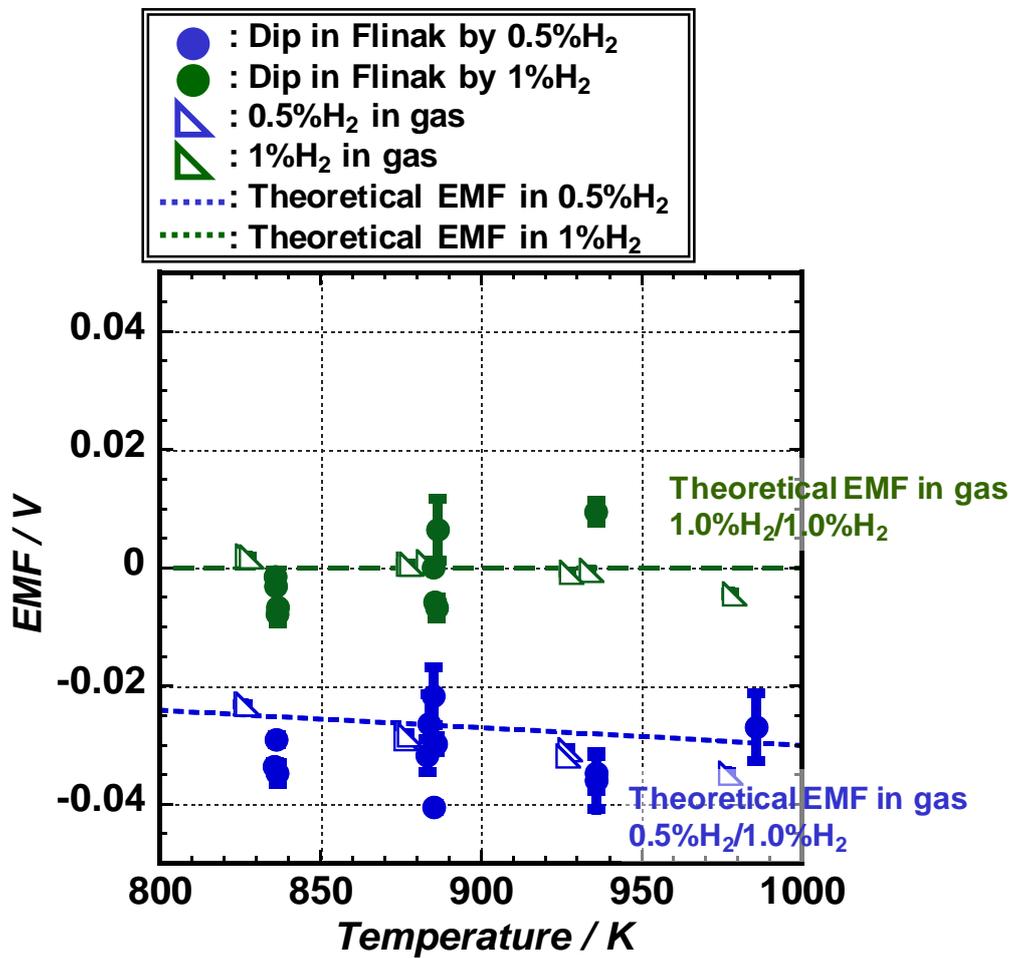


図 4-11 Ar-0.5% $H_2$ 雰囲気およびAr-1% $H_2$ 雰囲気下での気相中およびFlinak中でのセンサ起電力

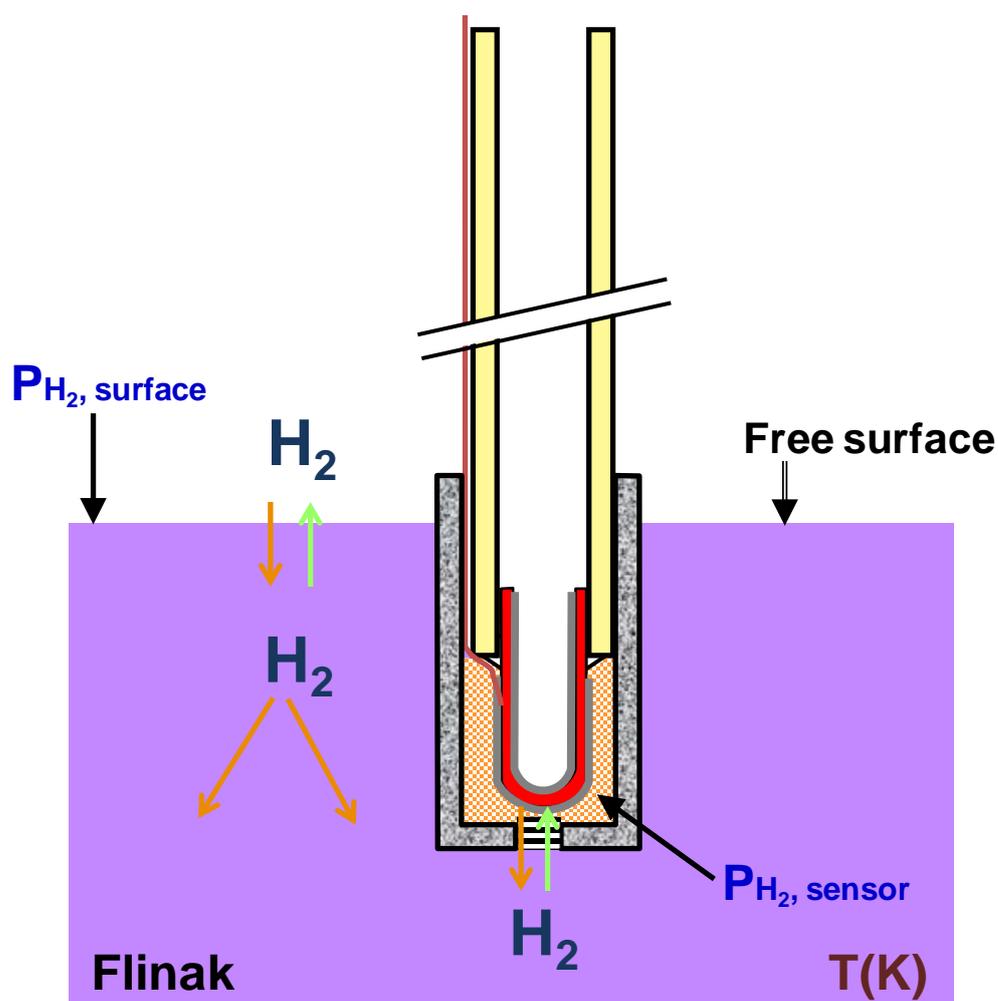


図 4-12 Flinak 中およびセンサ測定極への水素拡散模式図

#### 4.6 4 章まとめ

Pd 緻密膜電極の耐食性を確認するために、873K で 5 時間 Flinak と直接接触させる実験を行なった。多孔質 Pt 電極に比べ、Pd 緻密膜は固体電解質セラミックスを保護できる耐食性を有することが示された。

Flinak 中に Pd 緻密膜電極水素センサを浸漬し、830～1000K の温度域において連続測定が可能であることを確認した。測定中温度を変動させることによる溶解量の変化に伴う水素の移行過程が測定された。

## 参考文献

- [4-1] 片平幸司, 大島智子, 栗田典明, 武津典彦, “溶融銅用水素・酸素センサ  
“ 銅と銅合金 **44** (2005) 268-271
- [4-2] 矢嶋保, 岩原弘育, 武津典彦, 大橋照男, 小出邦博, “プロトン導電性セラミックスを用いた溶融アルミニウム中の水素濃度測定” 軽金属 **42**  
(1992) 263-267
- [4-3] 二宮大輔, 名倉勝, 鈴木晶大, 寺井隆幸, 近藤正聡, 長坂琢也, 相良明男,  
“電気化学測定を用いた核融合炉溶融塩増殖材 Flibe 中での腐食挙動研究(2)  
参照電極の試作” 日本原子力学会 2008 年秋の大会 予稿 G33
- [4-4] S. Fukada and A. Mokrisaki, “Hydrogen permeability through a mixed molten salt  
of LiF, NaF and KF (Flinak) as a heat-transfer fluid” Journal of Nuclear Materials,  
**358** (2006) 235-242

## 第5章 核融合炉への利用に関する考察

### 5.1 緒言

核融合炉の液体増殖ブランケット材料中の水素濃度をオンラインで連続測定ができるセンサの開発を目的として本研究を行なってきた。腐食性や還元性の特徴を持つ液体増殖材からセンサ材料の固体電解質セラミックスを保護し、電極としても機能するPd緻密膜を固体電解質セラミックス表面に取り付ける方法および熱処理条件を確立し、気相中だけでなく溶融塩 Flinak 中での水素濃度測定が可能であることを確認することができた。

しかし、実際の核融合炉液体ブランケットで必要なのは、トリチウム計測であり、水素、重水素は基本的には不純物として存在する。ここでは、本研究で開発したセンサを水素同位体の測定に適用するときの課題を検討した。また、核融合炉実機に取り付けることを想定した場合にどのような測定が可能かについて、および今後のさらなる改良の可能性について考察した。

### 5.2 水素同位体の測定

プロトン導電性セラミックスからなるセンサに軽水素( $H_2$ )、重水素( $D_2$ )単体や $H_2-D_2$ 混合ガスを流したときのセンサ起電力についてはMatsumotoらが報告している[5-1, 5-2, 5-3, 5-4]。雰囲気温度が973Kで、センサセルの基準極側に $10^5 Pa$ の $H_2$ 、測定極側に $10^5 Pa$ の $D_2$ を流したときのセンサ起電力は0.017Vを示した。図5-1は基準極側に $H_2$ ガスおよび $D_2$ ガスを流し、測定極側に $H_2-D_2$ 混合ガスを流したときのセンサ起電力をプロットしたものである。同じ測定極側の $H_2-D_2$ 混合比率で $H_2$ 基準、 $D_2$ 基

準のセンサ起電力の差は、混合比にかかわらず約 0.017Vで一定の差を保ち、そのばらつきは水素分圧に換算して±6%以内だった。この結果から、D<sub>2</sub>を含むガスを流した場合の起電力は、式(3-2)で示すNernstの式を利用して表わすことができ、トリチウムを含むガスを測定した場合にも同様にNernstの式を利用して理論起電力を表わせる可能性を示している。

トリチウムに関しての起電力の評価は行われていないが、この結果から類推すると、T<sub>2</sub>のH<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>との起電力差を求めれば、トリチウム濃度を正確にモニタできると予想される。この方法では、別の手法を用いた間欠サンプリングによる同位体比の確認が必要であるが、ブランケットでは一般にトリチウムが支配的で、急激な同位体比の変動は起こらないと考えられる。

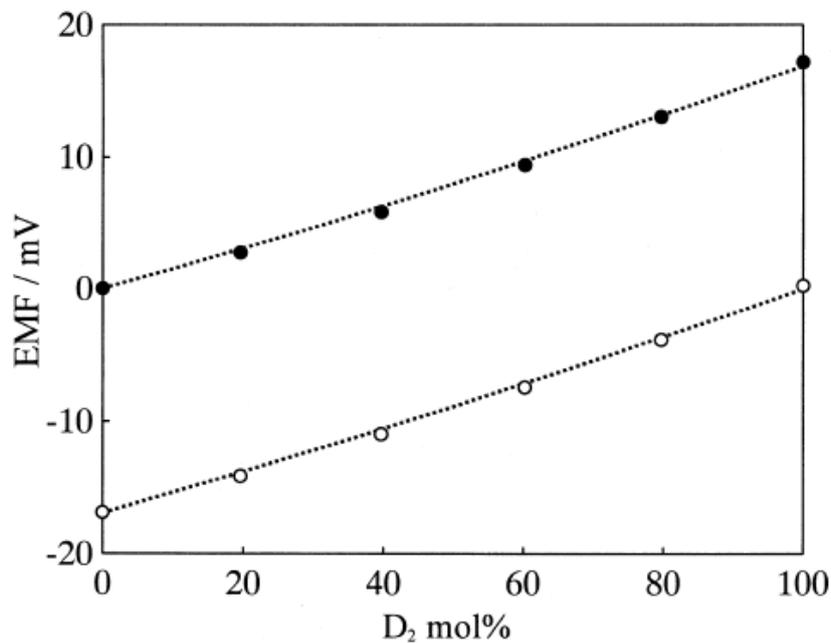


図 5-1 参照極側を水素ガス(黒丸), 重水素ガス(白○)としたときの EMF の測定ガス中の重水素ガス濃度依存性(測定ガスは水素と重水素の混合ガス)[5-3]

### 5.3 核融合炉実機での使用に関する考察

核融合実機において本研究で開発したセンサは、以下の方法で使用できると見込まれる。第一に液体ブランケット外のトリチウム回収系の位置での液体増殖材に溶解しているトリチウムの測定である。トリチウムを回収系の前後に取り付けることで、回収量をモニタリングすることが可能である。この測定では、流動する液体増殖材の中に浸漬した場合、流動速度が高速であった場合にはセンサが折損する恐れがある。これに対しては、センシング用に流路を分岐してセンサにかかる応力を軽減する対策が必要になると考えられる。また、本センサは耐食性の向上を達成したが、長期的な液体増殖材中に浸漬した測定には不十分である可能性も考えられる。しかし、このセンサは気相中での測定も可能であるため、センサを気相中に設置し、気液平衡を利用して長期間測定をする方法も有効であると考えられる。

第二の使用方法としては、系外に漏洩したトリチウムを検知する、漏れ検出測定が考えられる。この場合には、測定対象が室温の気体になるため、固体電解質セラミックスを高温雰囲気を保つ必要がある。このため、小型のヒーターなどで固体電解質セラミックス付近を高温にしてセンシングをする必要がある。

第三の使用方法として、液体増殖材中に溶解するトリチウム濃度のコントロールがある。液体増殖材中に溶解するトリチウム濃度が高くなると、配管からのトリチウム漏洩量が増えるなどの弊害が生じる。これを防ぐために、液体増殖材の流量を制御する必要がある。本センサはオンライン計測が可能なので、トリチウム濃度を適切な範囲に保つための液体増殖材の流量制御に適用できると考えられる。

## 5.4 センサの一層の高度化に向けての課題

本研究では、Pd 緻密保護膜電極により、固体電解質を腐食・還元雰囲気から保護する構造を考案し、耐食性の向上を実証した。しかし、表 4-1 の溶出量の差からも示されるように、これまで使われてきた Pt に比べると Pd の耐食性は劣り、従って電極自身の腐食が課題になる。本研究では Pt の緻密膜電極は、固体電解質を変質させない熱処理温度では固体電解質に対する濡れ性が不十分で均一膜を生成できなかったが、Pt の緻密電極の作製技術が開発され、Pt の水素透過がセンサとして十分であることを確認することにより、本 Pd 電極センサより高い耐食性を有するセンサになりうる。このような可能性の探求が次の課題である。

## 5.5 5 章まとめ

本章では、固体電解質水素センサを核融合炉ブランケットに適用する場合の、同位体効果の課題、トリチウム制御への適用方法、一層の耐食性向上の可能性について考察した。

固体電解質の水素起電力には同位体依存性があるが、 $T_2$ の $H_2$ 、 $D_2$ とのセンサ起電力差をあらかじめ求め、間欠サンプリングによる同位体比の確認を行なうことにより、固体電解質を用いたトリチウム濃度のオンラインセンシングが可能と見込まれる。

固体電解質水素センサを用いて、液体増殖材からのトリチウム回収効率の連続計測、トリチウム漏洩検知、トリチウム濃度を一定に保つための流量制御、などに適用できると期待される。

Pt の緻密膜電極の作製技術が開発され、Pt 膜の水素透過がセンサとして十分であることを確認することにより、本センサより一層耐食性を向上させたセンサの実現が可能になると見込まれる。

## 参考文献

- [5-1] H. Matsumoto, K. Takeuchi, H. Iwahara, “Electromotive Force of Hydrogen Isotope Cell with a High Temperature Proton-Conducting Solid Electrolyte  $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ ” Journal of The Electrochemical Society, **146** (1999) 1486-1491
- [5-2] H. Matsumoto, K. Takeuchi, H. Iwahara, “Electromotive force of  $\text{H}_2\text{-D}_2$  gas cell using high-temperature proton conductors” Solid State Ionics. **125** (1999) 377-381
- [5-3] H. Matsumoto, H. Iwahara, “Hydrogen isotope cell and its application to hydrogen isotope sensing” Solid State Ionics, **136-137** (2000) 173-177
- [5-4] H. Matsumoto, H. Hayashi, H. Iwahara, “Electrochemical Hydrogen Isotope Sensor Based on Solid Electrolytes” Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, **39** (2002) 367-370

## 第6章 結論

核融合炉液体ブランケット用に流動液体増殖材中の溶存水素のオンライン測定ができるセンサを開発するために、従来の多孔質白金(Pt)電極を用いたプロトン導電体水素センサを改良し、耐食性に優れた緻密な保護電極を有するセンサを開発し、特性評価を行なった。また、熔融塩 Flinak 中に浸漬し、センサの適用性を評価した。

緻密な保護電極の開発にあたり、候補材料として、Pt の緻密化を試みるとともに、水素透過性に遥かに優れ、耐酸化性も高いパラジウム(Pd)を選択した。ペースト塗布および無電解めっきの2種類の方法で固体電解質表面に緻密膜電極を取り付ける実験を行なった。その結果、Pd ペーストを固体電解質表面に塗布し、大気雰囲気下で1673Kの熱処理をすることで、緻密な膜状の電極を得ることができた。一方Ptペーストは固体電解質を変質させない熱処理温度範囲では、固体電解質に対する濡れ性が不十分で、均一膜を形成できなかった。Pd無電解めっきでも熱膨張収縮により亀裂が発生し、安定な緻密膜は得られなかった。

緻密電極を取り付けた水素センサの電極特性評価として、アルゴン-水素混合ガス雰囲気下でPd緻密膜電極を取り付けた水素センサの起電力を測定した。その結果、Pd緻密膜電極が水素センサの電極として使用できる事が明らかになった。センサ起電力及び雰囲気中の水素ガス濃度変化に対する応答は、電極と固体電解質の界面ではなく、雰囲気、電極、固体電解質の三相からなる界面での電極反応の理論起電力値と一致し、電極反応が緻密膜電極と固体電解質との界面の微小空洞で形成される三相界面における反応であると推定された。雰囲気ガス中の水素混合比を0.5～

100%に変化させた実験において、ネルンストの式から得られる理論起電力に対して3%以内の誤差で測定できることが示された。

液体増殖材中への Pd 緻密膜電極水素センサの適用性評価として、液体増殖材である熔融塩 Flinak 中に浸漬し、Pd 緻密膜の耐食性評価とセンサ起電力測定を行なった。その結果、Pd 緻密膜電極は、多孔質 Pt 電極よりも Flinak に対して固体電解質の保護性に優れていることが確認された。Flinak 中に浸漬した水素センサは、雰囲気温度の変化による Flinak 中の水素濃度変化に対応した応答を示し、Flinak 中での水素濃度のオンライン測定が可能であることを示した。

固体電解質水素センサの核融合炉ブランケットへの適用について考察し、センサ特性に同位体効果があるが、トリチウムの計測を高い精度で可能と見込まれること、トリチウムの回収効率測定、漏洩検知、液体増殖材中のトリチウム濃度制御のための流量調整などに有効に利用できることと見込まれること、Pt 緻密電極の製作技術が開発され、Pt 膜の水素透過能がセンサとして十分であることを確認することにより、一層の耐食性を有するセンサの実現が可能であることが導かれた。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始親切なご指導、ご鞭撻を賜りました核融合科学研究所・総合研究大学院大学の室賀健夫教授、同 近藤正聡助教、核融合科学研究所の田中将裕助教に心からの感謝を表します。

本論文をまとめるにあたり、有益なご教示を賜りました核融合科学研究所の佐藤元泰教授、同 宇田達彦教授、九州大学の深田智教授、名城大学の土屋文准教授に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、アドバイスを賜りました核融合科学研究所の炉工学研究センターおよび核融合システム研究系の皆様に深く感謝します。

本研究の遂行にあたり、実験装置にご助言頂いた共栄電気炉株式会社の北野様に深く感謝します。

本研究の遂行にあたり、実験試料の作製および各種業務に尽力いただいた株式会社 TYK 機能材料研究所の木股幸司主任、安藤紀子さん、安永吉宏研究所所長、高山定和次長に深く感謝します。

本研究の遂行にあたり、総合研究大学院大学への入学を認めていただき、支援いただいた株式会社 TYK の代表取締役牛込伸隆社長、同牛込進会長に深く感謝致します。